

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE SOPCHENSKI SANTOS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL, MECÂNICA  
E DE MOLHABILIDADE DE NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  PARA APLICAÇÃO EM  
BIOMATERIAIS

CURITIBA

2014



LUCIANE SOPCHENSKI SANTOS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL, MECÂNICA  
E DE MOLHABILIDADE DE NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  PARA APLICAÇÃO EM  
BIOMATERIAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial  
à obtenção de grau de Mestre. Área de  
concentração: Engenharia e Ciência dos  
Materiais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.  
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do  
Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neide Kazue Kuromoto  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cláudia E. B. Marino

CURITIBA

2014

---

S237o

Santos, Luciane Sopchenski

Obtenção e caracterização morfológica, estrutural, mecânica e de molhabilidade de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para aplicação em biomateriais / Luciane Sopchenski Santos. – Curitiba, 2014.  
67f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientadora: Neide Kazue Kuromoto -- Coorientadora: Cláudia E. B. Marino.

Bibliografia: p. 63-67.

1. Implantes dentários. 2. Ligas de titânio. 3. Nanotubos I. Universidade Federal do Paraná. II. Kuromoto, Neide Kazue III. Marino, Cláudia E. B. IV. Título.

CDD: 617.693

---

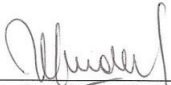


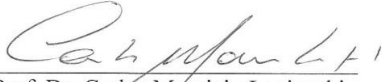
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

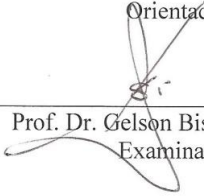
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e sete dias do mês de fevereiro de 2014, na Sala PE - 03 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>rs</sup>. Dr.<sup>rs</sup>. Neide K. Kuromoto (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Gelson Biscaia de Souza (UEPG). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **LUCIANE SOPCHENSKI SANTOS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL, MECÂNICA E DE MOLHABILIDADE DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 27 de fevereiro de 2014.

  
Prof.<sup>rs</sup>. Dr.<sup>rs</sup>. Neide Kuromoto  
Orientador

  
Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski  
Examinador

  
Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza  
Examinador

Aos meus pais, Heraldo e Ivanilde

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup> Neide Kazue Kuromoto e à Prof<sup>a</sup> Cláudia E. B. Marino pela orientação, ensino e valiosas discussões.

Ao Dr. Nilson T. C. de Oliveira pela colaboração e assistência nas primeiras etapas do trabalho.

Ao Prof. Maurício Lepienski por todas as discussões dos resultados dos testes de nanoindentação e de riscamento.

Ao Dr. Carlos A. H. Laurindo pela realização dos ensaios de molhabilidade.

Ao Prof. Ney Mattoso pelo auxílio nas análises e discussão dos resultados de MEV e espectroscopia Raman.

Ao Prof. Irineu Mazzaro pelo auxílio na utilização do DRX.

À Sara Blunk pela realização dos ensaios de nanoindentação e testes de riscamento.

À todos os colegas de laboratório.

Ao REUNI e CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O titânio e suas ligas são os metais mais utilizados na confecção de implantes endósseos. O uso do titânio comercialmente puro (Ti cp) nas próteses dentárias deve-se a sua alta resistência à corrosão, liberação de íons desprezível do ponto de vista toxicológico e suas propriedades mecânicas adequadas a esta finalidade. Visando melhorar e acelerar o processo de osseointegração após a implantação, tratamentos superficiais são feitos buscando propriedades que estimulem o crescimento do osso neoformado. Neste trabalho foram produzidos nanotubos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) via oxidação anódica sobre substrato de Ti cp grau 2 em amostras lixadas ou lixadas e polidas. Usou-se 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,3 % HF como eletrólito, sob modo potenciostático durante uma hora. Dois potenciais (25 e 15 V) foram utilizados visando à obtenção de nanotubos com diferentes diâmetros. A morfologia das amostras foi observada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). A composição estrutural foi analisada via difração de raios-X e espectroscopia Raman. O módulo elástico foi analisado por indentação instrumentada e a adesão dos filmes foi testada através do teste de riscamento. A molhabilidade das amostras foi determinada pelo método da gota sêssil em um goniômetro. As análises das amostras foram feitas em 3 tempos diferentes após a oxidação, em intervalos de 7 dias, visando verificar se as propriedades são estáveis no tempo. Resultados mostraram a formação de nanotubos auto-organizados, perpendicularmente distribuídos sobre o substrato, presentes em toda a área oxidada. A agitação magnética foi necessária para evitar a formação de aglomerados óxidos. A baixa rugosidade das amostras polidas propiciou um recobrimento mais homogêneo e ordenado, com menor aparecimento de áreas com óxidos compactos. Os nanotubos oxidados a 25 V apresentaram diâmetro médio de (131±22) nm e apresentaram baixa cristalinidade na fase anatase. Os nanotubos oxidados a 15 V apresentaram diâmetro médio de (66±9) nm e são amorfos. O módulo elástico das amostras com nanotubos foi menor que aquele das amostras de titânio polido e apresentou um ligeiro aumento em 7 e 14 dias após a obtenção dos nanotubos. Os nanotubos são super-hidrofílicos quando analisados imediatamente após a oxidação e o ângulo de contato aumenta com o passar do tempo. Tanto as propriedades mecânicas como a de molhabilidade corroboram para o uso dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> como tratamento superficial em implantes propiciando uma melhor taxa e qualidade de osseointegração.

## ABSTRACT

Titanium and titanium alloys are the metals most used to produce endosseous implants. The use of commercially pure titanium (cp Ti) in oral implants it's explained by their high corrosion resistance, negligible ion release and mechanical properties suitable for this use. To improve and accelerate the osseointegration process after the surgery, surface treatments are made to obtain properties that stimulate the neoformed bone growth. In this study were produced titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotubes by anodic oxidation over cp Ti substrates ground or ground and polished. It was used 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.3 % HF as electrolyte, under potentiostatic mode during one hour. Two potentials (15 V and 25 V) were applied looking for the obtention of nanotubes with two different diameters. The samples morphology were observed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Structure was evaluated by x-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Elastic modulus was evaluated by instrumented indentation and scratch testing. Wettability was monitored by sessile drop technique using a goniometer. All analysis were made in 3 different times after the anodization, with intervals of 7 days, to verify if the properties are stable in the time. Results showed the formation of self-organized nanotubes, perpendicularly spreaded over the substrate and present over all the anodized surface. The magnetic stirrer was needed to avoid the growth of oxide clusters. The low roughness of polished samples was favourable, providing a more homogeneous and ordered coating, with less appearance of compact oxides areas. Nanotubes obtained at 25 V showed average diameter of (131±22) nm and low cristallinity in anatase phase. Nanotubes obtained at 15 V showed average diameter of (66±9) nm and are amorphous. The elastic modulus of nanotubes samples are lower than that of polished titanium. Both elastic modulus and structure are stable in time. Nanotubes are super hydrophilic when analysed immediatly after anodization and the contact angle increase as the time passes. The mechanical properties and the wettability corroborates to using TiO<sub>2</sub> nanotubes as surface treatment in implants, providing a better osseointegration rate and quality.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. APLICAÇÃO DO TITÂNIO NA ORTODONTIA SOB A FORMA DE APARELHOS MÓVEIS (A), NA PROTÉTICA SOB A FORMA DE DENTADURAS COMBINADAS (B) E NA IMPLANTODONTIA SOB A FORMA DE IMPLANTES ENDOSTEAIS (TIOLOX®)(C).(PETERS; LEYENS, 2003).	5
FIGURA 2: FORMAS CRISTALOGRÁFICAS DO TITÂNIO: HEXAGONAL COMPACTA (A) E CÚBICA DE CORPO CENTRADO (B).(CALLISTER, 2009)	6
FIGURA 3: EFEITOS DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS NO PROCESSO DE OSSEOINTEGRAÇÃO. BASEADO EM (RAMAZANOGLU; OSHIDA, 2011).	9
FIGURA 4: A AUSÊNCIA DE TODAS AS LIGAÇÕES INTERATÔMICAS NOS ÁTOMOS DA SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO GERA UMA ENERGIA LIVRE PROPORCIONAL A ÁREA, DENOMINADA ENERGIA DE SUPERFÍCIE.	9
FIGURA 5: O ÂNGULO DE CONTATO ENTRE UMA GOTA E A SUPERFÍCIE DO MATERIAL ESTÁ DIRETAMENTE RELACIONADO À ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO MATERIAL. EXEMPLOS DE SUPERFÍCIES (A) SUPER-HIDROFÍLICA E (B) SUPER-HIDROFÓBICA.	10
FIGURA 6. EFEITO STRESS-SHIELDING AO APLICAR UMA TENSÃO. A DIFERENÇA DE DEFORMAÇÃO ENTRE MATERIAIS COM MÓDULO ELÁSTICO DIFERENTES É DISTINTA (A), APÓS A IMPLANTAÇÃO A TENSÃO É SUPORTADA PELO MATERIAL COM MENOS DEFORMAÇÃO (B) E A REABSORÇÃO ÓSSEA PODE OCORRER COMO CONSEQUÊNCIA DA DIMINUIÇÃO DE ESTÍMULOS RECEBIDOS (C).	12
FIGURA 7: REAÇÕES QUÍMICAS DURANTE A OXIDAÇÃO ANÓDICA DO TITÂNIO. BASEADO EM (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011A).	15
FIGURA 8: REAÇÕES QUÍMICAS DURANTE A FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA. (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011A).	18
FIGURA 9: CURVA CRONOAMPEROMÉTRICA DA OXIDAÇÃO ANÓDICA DO TITÂNIO VIA POTENCIOSTÁTICA, NA AUSÊNCIA DE ÍONS FLÚOR (A) E NA PRESENÇA DE ÍONS FLÚOR (B). BASEADO EM (MACAK ET AL., 2007)	19
FIGURA 10: IMAGENS DE MEV DA INDENTAÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DE TITÂNIO ANODIZADO POR 2 HORAS EM ELETRÓLITO CONTENDO 0.1 M/L F <sup>-</sup> , PH 4,5 E POTENCIAL CONSTANTE DE 20V. (CRAWFORD ET AL., 2007A).	21
FIGURA 11: (A) FOTO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ANÓDICA. (B) MODELO ESQUEMÁTICO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.	24
FIGURA 12: DURANTE A INDENTAÇÃO O INDENTADOR BERKOVICH PROVOCA A DENSIFICAÇÃO E COLAPSO DOS NANOTUBOS DEVIDO A SUA GEOMETRIA PIRAMIDAL ADAPTADO DE (CRAWFORD ET AL., 2007B).	26

FIGURA 13: IMAGEM DE MEV DA PONTA ESFÉRICA UTILIZADA NOS TESTES DE ENDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.	27
FIGURA 14: ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS DE TI C.P. GRAU 2 POLIDAS (A), COM NANOTUBOS (B) E COM ÓXIDO COMPACTO OBTIDOS A 25 V (C) E A 15 V (D).	29
FIGURA 15: CURVA CRONOAMPEROMÉTRICA DE OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS OXIDADOS A 25 V E A 15 V.	30
FIGURA 16: IMAGEM DE MEV: TI COMERCIALMENTE PURO LIXADO (A) E TI LIXADO E POLIDO (B).	31
FIGURA 17: IMAGEM DE MEV: ÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA EM 1 MOL.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , DURANTE 1 HORA A 25V. MAGNIFICAÇÕES DE 1.000X (A) E 5.000X (B).	33
FIGURA 18: IMAGEM DE MEV DOS NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> OBTIDOS VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA NA SUPERFÍCIE DO TI CP, EM ELETRÓLITO 1 MOL.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,3 % HF DURANTE 1 HORA A 15 V.	34
FIGURA 19: IMAGEM DE MEV DOS NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> OBTIDOS VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA NA SUPERFÍCIE DO TI CP, EM 1 MOL.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,3 % HF DURANTE 1 HORA A 15 V, EM DUAS REGIÕES DIFERENTES.	35
FIGURA 20: IMAGEM DE MEV DOS NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> OBTIDOS VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA NA SUPERFÍCIE DO TI CP, EM 1 MOL.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,3 % HF DURANTE 1 HORA A 25 V, EM DUAS REGIÕES DIFERENTES.	36
FIGURA 21: ZOOM ÓPTICO DAS IMAGENS DE MEV DOS NANOTUBOS OBTIDOS A 15 V (A) E A 25 V (B). OS TRAÇOS AMARELOS SÃO REFERENTES AS MEDIDAS DE DIÂMETRO REALIZADAS NO SOFTWARE IMAGEJ.	38
FIGURA 22: IMAGEM DE MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO FILME DE NANOTUBOS OBTIDOS A 15 V. MAGNIFICAÇÃO DE 60.700X (A) E ZOOM DA ÁREA FRATURADA.	39
FIGURA 23: GRÁFICO RETIRADO DO TRABALHO DE BAUER <i>ET AL.</i> RELAÇÃO ENTRE O POTENCIAL APLICADO NA OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS E O DIÂMETRO DOS POROS E ESPESSURA DA CAMADA. AS LINHAS VERMELHAS ESTÃO SOBRE OS POTENCIAIS UTILIZADOS NO PRESENTE TRABALHO.	40
FIGURA 24: NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> OBTIDOS VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA EM 1 MOL.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,3 % HF DURANTE 1 HORA A 25 V (A,B) E A 15 V (C,D) SOBRE TITÂNIO LIXADO.	41
FIGURA 25: NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> OBTIDOS VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA EM 1 MOL.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,3 % HF DURANTE 1 HORA A 25 V SOBRE TITÂNIO POLIDO E SEM O USO DA AGITAÇÃO MAGNÉTICA.	42
FIGURA 26: IMAGEM DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS NANOTUBOS OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ANÓDICA COM UM POTENCIAL DE 25 V.	43
FIGURA 27: IMAGEM DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS NANOTUBOS OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ANÓDICA COM UM POTENCIAL DE 15 V.	44

FIGURA 28: O EFEITO DE CONVOLUÇÃO DA PONTA OCORRE QUANDO AS DIMENSÕES DOS DETALHES SUPERFICIAIS SÃO COMPARÁVEIS AO TAMANHO DO CANTILEVER.	45
FIGURA 29: DIFRATOGRAMA DE DRX PARA O FILME DE NANOTUBOS OBTIDO A 15 V E A 25 V.	46
FIGURA 30: DIFRATOGRAMA DE DRX COM ÂNGULO RASANTE DE 1° PARA O FILME DE NANOTUBOS OBTIDOS A 15 V E A 25 V.	47
FIGURA 31: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2$ OBTIDAS A 15 V E A 25 V E DO TITÂNIO POLIDO DE REFERÊNCIA.	48
FIGURA 32: ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS DE TITÂNIO OXIDADAS VIA OXIDAÇÃO ANÓDICA EM $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ DURANTE 1 HORA, A 15 V E A 25 V (A). ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2$ OBTIDOS A 15 V E A 25 V, EM AMOSTRAS SOMENTE LIXADAS OU LIXADAS E POLIDAS (B).	50
FIGURA 33: POSSÍVEIS SITUAÇÕES ONDE A RUGOSIDADE DA AMOSTRA PODEM LEVAR A FALSAS INTERPRETAÇÕES DOS DADOS. A PONTA PODE DESLIZAR PELA LATERAL DE GRANDES IRREGULARIDADES (A) OU ENCONTRAR PICOS DE DIMENSÕES MENORES LEVANDO A DEFORMAÇÕES DECORRENTES DA TENSÃO APLICADA PONTUALMENTE (B). BASEADO EM (DE SOUZA, 2001).	51
FIGURA 34: GRÁFICO EVIDENCIANDO O CONTATO MECÂNICO ENTRE A PONTA DO INDENTADOR E A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA. A CURVA NÃO COMEÇA NO DESLOCAMENTO 0 (ZERO) E NECESSITA DE CORREÇÃO.	52
FIGURA 35: GRÁFICO DE CARGA VERSUS DESLOCAMENTO ANTES (A) E DEPOIS DA CORREÇÃO (B). AS SETAS INDICADAS NOS GRÁFICOS (A) E (B) REPRESENTAM O PONTO ONDE A PONTA COMEÇOU A TER CONTATO MECÂNICO COM A AMOSTRA.	53
FIGURA 36 : GRÁFICO DO MÓDULO ELÁSTICO VERSUS PROFUNDIDADE DE CONTATO PARA AS AMOSTRAS COM NANOTUBOS PRODUZIDOS A 15 V E 25 V, SOBRE SUBSTRATO DE TI C.P.	54
FIGURA 37: GRÁFICO DO MÓDULO ELÁSTICO VERSUS PROFUNDIDADE DE CONTATO PARA AS AMOSTRAS COM NANOTUBOS OBTIDOS A 15 V SOBRE SUBSTRATO DE TI C.P., PARA DIFERENTES TEMPOS APÓS A ANODIZAÇÃO: 0 (DADOS COLETADOS NO MESMO DIA DA OBTENÇÃO), 7 DIAS E 14 DIAS.	55
FIGURA 38: GRÁFICO DO MÓDULO ELÁSTICO VERSUS PROFUNDIDADE DE CONTATO PARA AS AMOSTRAS COM NANOTUBOS OBTIDOS A 25 V SOBRE SUBSTRATO DE TI C.P.: PARA DIFERENTES TEMPOS APÓS A ANODIZAÇÃO: 0 (DADOS COLETADOS NO MESMO DIA DA OBTENÇÃO), 7 DIAS E 14 DIAS.	56
FIGURA 39: RUGOSIDADE INICIAL DA SUPERFÍCIE NANOESTRUTURADA E DA SUPERFÍCIE DO ÓXIDO COMPACTO OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ANÓDICA A 15V.	57

- FIGURA 40: IMAGEM DE MEV (A) E PERFIL ORIGINAL MOSTRANDO A RUGOSIDADE INICIAL E APÓS A REALIZAÇÃO DO TESTE DO RISCO, MOSTRANDO A PROFUNDIDADE ATINGIDA APÓS A APLICAÇÃO DA CARGA MÁXIMA(B) FEITO COM 50MN SOBRE AMOSTRA CONTENDO NANOTUBOS OBTIDOS A 15V. 59
- FIGURA 41: ANÁLISE POR EDS DO RISCO REALIZADO SOBRE O FILME DE NANOTUBOS COM CARGA MÁXIMA DE 50 MN. (A) IMAGEM DE MEV DO LOCAL DAS ANÁLISES E (B) PORCENTAGEM DE ELEMENTOS PRESENTES EM CADA PONTO. 60
- FIGURA 42: IMAGEM DE MEV (A) E PERFIL ORIGINAL E DO RISCO (B) FEITO COM 30 MN SOBRE AMOSTRA CONTENDO NANOTUBOS OBTIDOS A 15 V. 61
- FIGURA 43: ANÁLISE POR EDS DO RISCO REALIZADO SOBRE O FILME DE NANOTUBOS COM CARGA MÁXIMA DE 30 MN. (A) IMAGEM DE MEV DO LOCAL DAS ANÁLISES E (B) PORCENTAGEM DE ELEMENTOS PRESENTES EM CADA PONTO. 62
- FIGURA 44: GRÁFICO DO ÂNGULO DE CONTATO VERSUS TEMPO ATÉ LEITURA ( EM DIAS APÓS A OXIDAÇÃO) PARA NANOTUBOS (NT) OBTIDOS A 15 V E 25 V EM TITÂNIO LIXADO (L) OU LIXADO E POLIDO (LP). 63
- FIGURA 45: IMAGEM DO ÂNGULO DE CONTATO PARA AS AMOSTRAS DE NANOTUBOS OBTIDOS A 25 V EM CONTATO COM 1 $\mu$ L DE SBF LOGO APÓS A OBTENÇÃO (A), APÓS 7 (B) E 14 DIAS (C). 64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do Titânio comercialmente puro (ASTM, 2012).	6
Tabela 2: Módulo elástico de diferentes materiais usados como implantes comparados ao módulo elástico do osso cortical.(RATNER et al., 2004)	12
Tabela 3: Diâmetro médio dos nanotubos de dióxido de titânio obtidos via oxidação anódica em eletrólito contendo $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \% \text{ HF}$ , durante uma hora.	37
Tabela 4: Frequências de vibração Raman para as amostras oxidadas a 25 V e dados de referência.	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al - Alumínio

Co – Cobalto

Cr – Cromo

DRX – Difração de raios-x

E – Módulo de elasticidade

EDS - Espectroscopia de raio X por energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GPa - Gigapascal ( $10^9$  Pa)

HF – Ácido fluorídrico

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Ácido fosfórico

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFA – Microscopia de força atômica

O - Oxigênio

R<sub>a</sub> - Rugosidade média

SBF – Simulated Body Fluid

Ti – Titânio

Ti cp - Titânio comercialmente puro

TiO<sub>2</sub> - Óxido de titânio

V – Vanádio

wt % - porcentagem em peso

## SUMARIO

1	Introdução .....	1
2	Revisão bibliográfica .....	4
2.1	Biomateriais .....	4
2.2	Titânio .....	5
2.2.1	Titânio como implante .....	7
2.3	Osseointegração: .....	8
2.4	Energia de superfície .....	9
2.5	Blindagem de tensão (efeito <i>stress-shielding</i> ) .....	11
2.6	Tratamentos superficiais .....	13
2.6.1	Oxidação anódica .....	14
2.6.2	Nanotubos auto-organizados .....	16
2.7	Obtenção de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	17
2.7.1	Propriedades mecânicas da camada de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	20
2.7.2	Molhabilidade da camada de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	22
3	Materiais e métodos .....	23
3.1	Preparação das amostras .....	23
3.2	Obtenção dos nanotubos .....	23
3.3	Caracterização morfológica e estrutural .....	25
3.4	Avaliação das propriedades mecânicas .....	26
3.5	Avaliação da molhabilidade .....	27
4	Resultados e discussões: .....	29
4.1	Aspecto visual das amostras .....	29
4.2	Curva cronoamperométrica de obtenção dos nanotubos .....	30
4.3	Morfologia .....	31
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV): .....	31
4.3.2	Microscopia de força atômica .....	43
4.4	Propriedades estruturais .....	46
4.4.1	Difração de raios-X .....	46
4.4.2	Espectroscopia Raman .....	47
4.5	Propriedades Mecânicas .....	51
4.5.1	Módulo elástico .....	53

4.5.2	Teste de riscamento.....	56
4.6	Molhabilidade .....	62
5	Conclusões .....	65
6	Sugestões para trabalhos futuros: .....	67
7	Referências.....	68



## 1 Introdução

O aumento da expectativa de vida, doenças odontológicas, ausência congênita e traumas são os principais fatores relacionados à perda dentária. A ausência de um ou mais dentes diminui a capacidade funcional (a capacidade de mastigar, deglutir, falar) e tem impacto no âmbito social e psicológico do paciente (ACADEMY OF OSSEOINTEGRATION, 2012; SILVA, 2011).

O valor da produção do segmento de implantes no Brasil atingiu quase R\$ 1 bilhão em 2012, suprimindo 90% da demanda do mercado interno e gerando cerca de 100 mil empregos diretos no país. O Brasil exporta implantes para mais de 180 países e entre 2006 e 2010 as vendas externas aumentaram em 87%, chegando a US\$ 126.411.194,00 em 2012 (ABIMO, 2013; “Brazilian Health Devices,” 2013). O investimento para a confecção de próteses vem aumentando nos últimos anos, em Agosto de 2013 o governo federal anunciou a destinação de R\$ 36,2 milhões para a habilitação de 370 novos laboratórios regionais que fazem parte do programa Brasil Sorridente (“Diário Oficial da União - Portaria nº 1.585,” [s.d.]).

Vários fatores contribuem para o sucesso clínico da implantação, dentre eles estão a seleção do material, projeto e fabricação do implante, o procedimento cirúrgico e a reparação óssea. As propriedades da superfície do implante são responsáveis pela estabilidade inicial e tem papel decisivo no sucesso clínico a longo prazo (AZEVEDO; JR, 2002; JAVED; ROMANOS, 2010).

Atualmente o titânio e suas ligas são amplamente utilizados na fabricação de implantes endósseos devido às suas características mecânicas e sua baixa citotoxicidade. Assim como os demais metais válvula, o titânio possui uma camada óxida passivante formada espontaneamente em sua superfície. Este filme óxido previne a corrosão, impede a liberação de íons quando em contato com tecidos vivos e é inerte em relação à mineralização do tecido ósseo em seu entorno. Buscando modificações superficiais que induzam o crescimento e reparação óssea, diversas técnicas e métodos podem ser aplicados, como a aspersão térmica, o jateamento, o tratamento hidrotérmico e a oxidação anódica (PARK et al., 2009;

SZESZ et al., 2013; WENG et al., 1997). Recentemente diversos pesquisadores tem avaliado o potencial do uso de nanoestruturas na superfície de implantes de titânio buscando otimizar a qualidade e velocidade da reparação óssea. Dentre as técnicas mais promissoras estão a obtenção de nanotubos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) via oxidação anódica (ALBU; SCHMUKI, 2013; BERGER et al., 2010; BRAMMER; FRANDSEN; JIN, 2012; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011a; TAN et al., 2012).

No trabalho de Indira, Kamachi Mudali, and Rajendran (2013) foi avaliada a molhabilidade de nanotubos e foram encontradas superfícies hidrofóbicas. Já no trabalho de Zeng et al. (2011) foram relatadas superfícies hidrofílicas. Si et al. (2009) encontraram superfícies mais hidrofílicas com o aumento do diâmetro dos nanotubos. Face à divergência de resultados, Scharnweber et al. (2010) escreveram um trabalho sobre a influência das condições de armazenamento dos nanotubos em sua molhabilidade e Shin et al. (2011) concluíram que a molhabilidade muda com o passar do tempo, resultado da substituição das hidroxilas presentes na superfície pelo dióxido de titânio.

Entretanto a literatura traz poucos artigos sobre as propriedades mecânicas dos nanotubos como modulo elástico e adesão ao substrato. Não foram encontradas pesquisas avaliando a estabilidade mecânica dos nanotubos embora isso seja afirmado em alguns trabalhos (ALHOSHAN et al., 2012; LIM et al., 2012).

O conhecimento das propriedades mecânicas e de molhabilidade dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  é de fundamental importância na avaliação do uso destas nanoestruturas como tratamento superficial em implantes.

Desta maneira este trabalho tem como objetivo geral:

- Obter nanotubos de  $\text{TiO}_2$  via oxidação anódica utilizando dois potenciais diferentes e determinar suas propriedades morfológicas, de molhabilidade e mecânica.

E como objetivos secundários:

- Verificar a influência da aplicação de diferentes potenciais nos diâmetros e comprimentos dos nanotubos, fases presentes e molhabilidade.
- Verificar a influência da agitação e da rugosidade inicial das amostras na formação dos nanotubos.
- Avaliar a estrutura, propriedades mecânicas dos filmes de nanotubos logo após a obtenção e após 7 e 14 dias de obtenção visando verificar se as propriedades do filme são estáveis no tempo;
- Medir a molhabilidade da superfície, quando em contato com plasma humano sintético, logo após a obtenção e após 7 e 14 dias buscando verificar se a molhabilidade de nanotubos permanece inalterada quando armazenados a temperatura ambiente e com umidade controlada.

O capítulo 2 apresenta um panorama das pesquisas direcionadas à obtenção de nanotubos de titânio auto-organizados. Através da revisão bibliográfica são apresentadas a definição de biomateriais, fatores que afetam a osseointegração, as propriedades do titânio e a obtenção e características dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

O capítulo 3 descreve os métodos experimentais empregados para a obtenção e caracterização dos nanotubos neste trabalho.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos até o momento.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e discussões do trabalho.

No capítulo 6 são sugeridos trabalhos futuros que deem continuidade a este estudo.

## **2 Revisão bibliográfica**

### **2.1 Biomateriais**

Biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que possam ser usadas por qualquer período de tempo substituindo quaisquer tecidos, órgãos ou ossos (VON RECUM; LABERGE, 1995).

A resposta do sistema biológico circundante varia segundo a aplicação e a constituição do biomaterial. Biomateriais biotoleráveis são aqueles que após a implantação são encapsulados por um tecido fibroso não permitindo a aposição óssea. Biomateriais bioinertes não provocam o encapsulamento e permitem a aposição óssea pelo organismo. Biomateriais bioativos favorecem a aposição óssea promovendo a interdifusão de íons formando uma união química na superfície do implante (LÓPEZ, 2007).

Os biomateriais podem ainda ser classificados segundo sua composição química: metálicos, cerâmicos, polímeros, compósitos e vidro. Biomateriais metálicos são usados em fixação ortopédica sob a forma de parafusos e placas de fixação, como substitutos de sistemas cardíacos, na ortopedia e em implantes dentários. Os metais e ligas mais utilizados na área biomédica são o titânio e suas ligas, o aço inoxidável tipo ABNT 316L e as ligas de Co-Cr (RATNER et al., 2004).

Na odontologia busca-se biomateriais com alta resistência a corrosão, com liberação de íons desprezível do ponto de vista toxicológico e com propriedades mecânicas adequadas a finalidade a que se dispõe. Devido as suas características o titânio é o material mais utilizado na protética, ortodontia e implantodontia, como exemplificado na figura 1. As ligas de titânio, por serem mais resistentes, são utilizadas para a fabricação de próteses ortopédicas (PETERS; LEYENS, 2003).



Figura 1. Aplicação do titânio na ortodontia sob a forma de aparelhos móveis (a), na protética sob a forma de dentaduras combinadas (b) e na implantodontia sob a forma de implantes endosteais (TioloX®)(c).(PETERS; LEYENS, 2003).

## 2.2 Titânio

O titânio foi descoberto em 1791, pelo químico e mineralogista William Gregor, mas demorou mais de 100 anos para que o metal fosse isolado. Em 1932 Wilhelm Justin Kroll desenvolveu um método de extração de grandes quantidades de titânio permitindo seu uso em escala industrial. No período pós-guerra descobriu-se a possibilidade de usá-lo na indústria aeroespacial para a fabricação de motores, turbinas e elementos de carcaça devido ao seu baixo peso específico e elevada resistência mecânica, bem como na indústria química, devido sua excelente resistência a corrosão (LI, 2000; PETERS; LEYENS, 2003). O titânio existe sob duas formas cristalográficas: hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) até 883°C e cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) acima desta temperatura, figura 2. A estrutura hexagonal compacta lhe confere elevada ductilidade devido à facilidade em formar maclas em vários planos cristalográficos (CALLISTER, 2009).

O titânio é quarto metal mais abundante da crosta terrestre não sendo encontrado puro, mas em minerais como o Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), o Anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) e a Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). As principais fontes de extração do titânio se localizam na Rússia, Austrália, Índia, México, Estados Unidos, Canadá, Serra Leoa, Ucrânia, Noruega e Malásia. O Brasil detém grande parte das reservas naturais de titânio na forma de ilmenita em depósitos nos estados de Goiás e Minas Gerais e possui depósitos de

Rutilo em Pernambuco, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Paraíba, Espírito Santo e Bahia (DNPM/PB, 2010; PETERS; LEYENS, 2003).

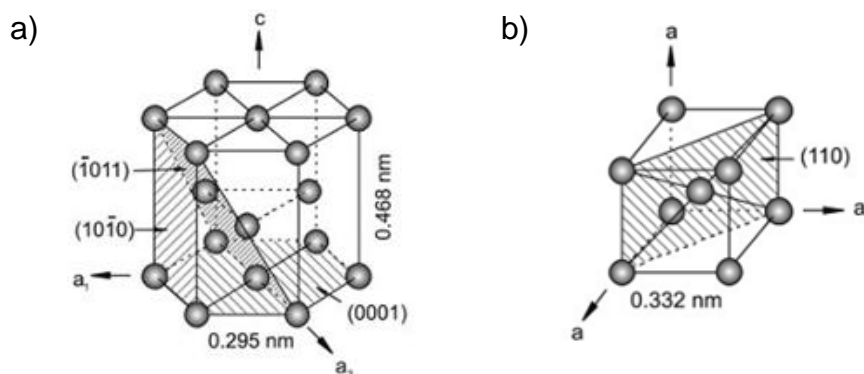


Figura 2: Formas cristalográficas do titânio: hexagonal compacta (a) e cúbica de corpo centrado (b).(CALLISTER, 2009)

O titânio comercialmente puro (Ti cp) é classificado em 4 graus de pureza de acordo com a porcentagem de elementos intersticiais, conforme mostra a tabela 1. O Ti cp grau 1 apresenta maior formabilidade e resistência a corrosão enquanto o Ti cp grau 4 possui alta resistência mecânica e menor resistência a corrosão em função da maior quantidade de oxigênio intersticial. O Ti cp grau 2 é o mais utilizado na área médica por ser mais resistente que o Ti cp grau 1 e possuir semelhante resistência a corrosão (ARCAM EBM SYSTEM, 2008).

**Tabela 1.** Composição química do Titânio comercialmente puro (ASTM, 2012).

Elemento intersticial	Composição (% massa/massa)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
<b>Nitrogênio</b>	0,03	0,03	0,05	0,05
<b>Hidrogênio</b>	0,015	0,015	0,015	0,015
<b>Ferro</b>	0,20	0,30	0,30	0,50
<b>Carbono</b>	0,08	0,08	0,08	0,08
<b>Oxigênio</b>	0,18	0,25	0,35	0,40

### 2.2.1 Titânio como implante

Em 1952, o cirurgião ortopédico sueco Per-Ingvar Brånemark investigava a circulação sanguínea em tíbias de coelhos através de microcâmaras de titânio quando observou que elas não podiam ser removidas devido à forte aderência entre o osso neo formado e a superfície do metal. A partir de então se iniciou a investigação do uso do titânio como biomaterial e o primeiro implante de prótese dentária de titânio ocorreu em 1965 (BRANEMARK INSTITUTE, 2013). O titânio se destaca entre os biomateriais metálicos por ser biocompatível, possuir alta resistência a corrosão e boa osseointegração quando comparado as ligas de Co-Cr e ao aço inoxidável. Atualmente o titânio e suas ligas são os metais mais utilizados na fabricação de biomateriais metálicos, sendo matéria prima para a produção de próteses de reposição de tecidos duros (dentárias, ortopédicas e placas de reconstrução maxilo-facial) e em aplicações cardiovasculares e cardíacas (marca passos e válvulas cardíacas) (RENTZ, 2007).

Sua excelente biocompatibilidade deve-se a camada óxida espontaneamente formada em sua superfície, constituída em sua maior parte de  $\text{TiO}_2$  e morfologicamente homogênea, com espessura entre 1,5 e 10 nm (DAVIS, 2003; SUL et al., 2001). Possuindo um tempo de crescimento muito pequeno e possuindo moléculas de água em sua estrutura, o filme de  $\text{TiO}_2$  é amorfo. Assim como os demais materiais amorfos, o filme de  $\text{TiO}_2$  não possui contornos de grãos bem definidos, atuando como um filme passivante resistente a corrosão (HANAWA, 2011).

O  $\text{TiO}_2$  pode existir em 8 diferentes formas cristalográficas, sendo a anatase, o rutilo e a brookita as mais comuns. A fase anatase é a que melhor favorece a nucleação da hidroxiapatita (parte inorgânica do osso) pois ocorre a epitaxia das duas estruturas cristalinas (SILVA, 2012; UCHIDA et al., 2003).

## **2.3 Osseointegração:**

Ao observar a forte adesão do osso neo formado com a microcâmara de titânio, Branemark orientou sua pesquisa para a análise do fenômeno que então designaria como osseointegração. Atualmente a osseointegração é definida pelo Dicionário Médico Ilustrado Dorland's como:

“A ancoragem direta de um implante através da formação de tecido ósseo em torno do implante, sem o crescimento de tecido fibroso na interface osso-implante.”

Sob a perspectiva da biomecânica macroscópica a osseointegração ocorre quando não há movimento relativo entre o implante e o tecido ósseo circundante, sendo necessário que as deformações do material implantado sejam da mesma ordem de magnitude das deformações ósseas (BRANEMARK INSTITUTE, 2013).

O processo de osseointegração pode ser dividido em três etapas. Inicialmente eventos bioquímicos ocorrem na superfície do implante com a alteração do pH e a liberação de enzimas e proteínas reguladoras. Uma camada glicoproteica e aquosa é formada sobre a superfície do implante servindo de substrato para a adesão, proliferação e diferenciação celular. Num segundo momento células osteogênicas em diferenciação migram para a superfície do implante através da rede de fibrina formada pela dissolução do coágulo sanguíneo. As células secretam uma matriz orgânica sem colágeno, constituída basicamente de proteínas, que fornece sítios para a nucleação de fósforo e cálcio. Posteriormente ocorre a formação de colágeno e a mineralização da matriz com a consequente remodelação óssea (BESSAUER, 2011; LÓPEZ, 2007; RENZ, 2007).

A topografia, a composição e a energia da superfície são propriedades correlacionadas entre si e são diretamente responsáveis pela regulação da adsorção de proteínas e mudanças no pH na superfície do implante. Uma vez que todo o processo de osseointegração é desencadeado pela adsorção de proteínas, se faz necessário o estudo, avaliação e possíveis modificações destas três



características superficiais para melhorar a taxa e a qualidade do processo de osseointegração, figura 3.

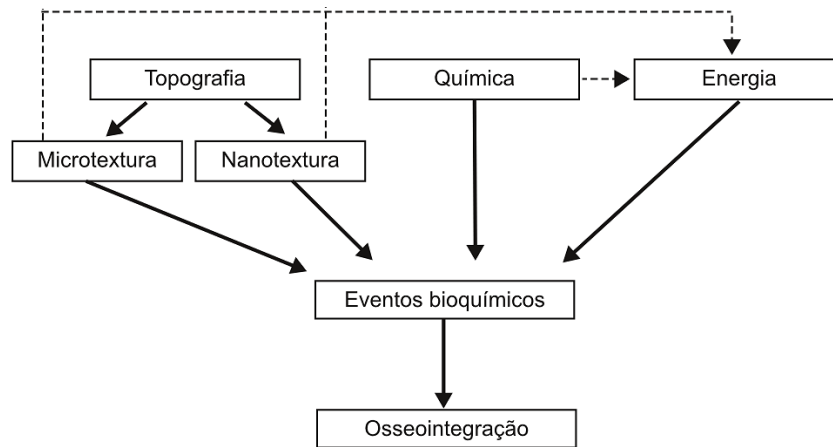


Figura 3: Efeitos das características superficiais no processo de osseointegração. Baseado em (RAMAZANOGLU; OSHIDA, 2011).

## 2.4 Energia de superfície

A organização atômica na superfície dos sólidos faz com que os átomos não estejam ligados ao maior número de átomos vizinhos como ocorre no interior do material, figura 4. A ausência de todas as ligações interatômicas possíveis gera um excesso de energia livre, proporcional à área superficial, denominado energia de superfície (CALLISTER, 2009).

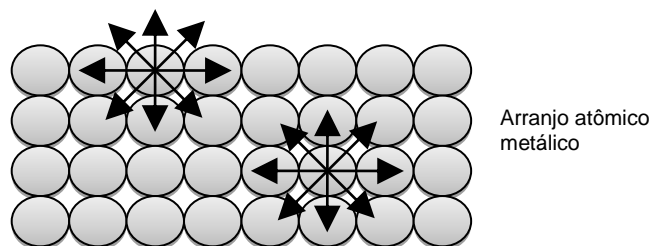


Figura 4: A ausência de todas as ligações interatômicas nos átomos da superfície de um sólido gera uma energia livre proporcional a área, denominada energia de superfície.

Quanto maior é a energia de superfície de um implante maior é a possibilidade de surgirem reações entre o biomaterial e o tecido vivo circundante através da adsorção de átomos e moléculas (COUTINHO, 2007; VITOS et al., 1998). Em 1984, Baier et al. mostraram que 20 dias após a cirurgia implantes com baixa energia de superfície foram isolados por uma cápsula não adesiva e pobre em células, enquanto materiais com alta energia de superfície mostraram uma colonização celular bem sucedida (BAIER et al., 1984).

A energia de superfície altera a molhabilidade da superfície, que é a “tendência de um fluido se espalhar ou aderir em uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível” (CRAIG JR., 1975). A molhabilidade pode ser determinada através da análise do ângulo de contato de uma gota em uma superfície, como mostrado na figura 5.

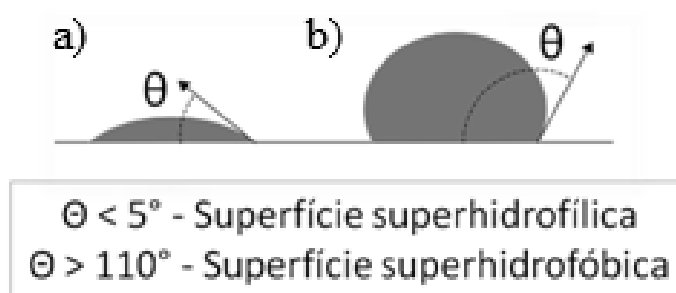


Figura 5: O ângulo de contato entre uma gota e a superfície do material está diretamente relacionado à energia de superfície do material. Exemplos de superfícies (a) super-hidrofílica e (b) super-hidrofóbica.

O ângulo de contato entre a gota e a superfície do material é resultado do balanço entre a tensão interfacial da superfície e do líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e a tensão superficial entre o líquido e o vapor ( $\gamma_{LV}$ ). Para uma superfície sólida a equação de Young (1) relaciona as tensões e o ângulo de contato ( $\theta$ ) com a energia de superfície ( $\gamma_{SV}$ ).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Através da medida do ângulo de contato com dois líquidos que possuam valores de tensão superficial conhecidos, é possível resolver simultaneamente a equação de Young e obter o valor numérico da energia de superfície, em unidades de energia por unidade de área (comumente em  $\text{J/m}^2$ ). No estudo de tratamentos superficiais em implantes, a determinação do ângulo de contato, usando como líquido o SBF e a classificação da molhabilidade da superfície, é uma abordagem simples para prever o comportamento celular na superfície do material após a implantação.

## **2.5 Blindagem de tensão (efeito *stress-shielding*)**

Quando um implante é colocado em contato direto com o osso a carga que antes era suportada apenas pelo osso passa a ser distribuída ao conjunto osso/implante. Como implantes metálicos possuem maior módulo de elasticidade que o osso humano, sua deformação elástica é menor e a carga é suportada majoritariamente pelo implante, ocorrendo a blindagem da tensão transferida ao osso. Essa redução da tensão em comparação a condição habitual leva a reabsorção óssea uma vez que o osso busca se adaptar aos estímulos recebidos conforme a teoria da remodelação adaptativa (HUISKES; WEINANS; VAN RIETBERGEN, 1992). Na figura 6 o efeito *stress-shielding* é esquematizado: na figura 6(a) dois materiais com módulos elásticos diferentes ( $E_{\text{metal}} > E_{\text{osso}}$ ) sofrem deformações diferentes quando submetidos a mesma tensão. Na figura 6(b) ambos os materiais sofrem a mesma deformação, limitada pelo material de maior módulo elástico, quando ancorados um ao outro. Com a ausência de estímulos, o osso tende a ser reabsorvido causando a falha mecânica do implante, figura 6 (c).

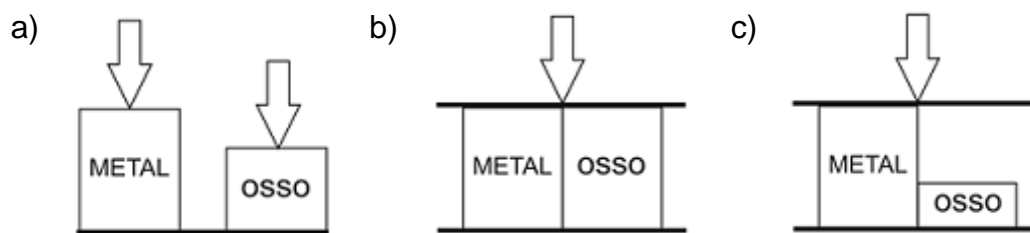


Figura 6. Efeito stress-shielding ao aplicar uma tensão. A diferença de deformação entre materiais com módulo elástico diferentes é distinta (a), após a implantação a tensão é suportada pelo material com menos deformação (b) e a reabsorção óssea pode ocorrer como consequência da diminuição de estímulos recebidos (c).

O remodelamento pode ocorrer tanto externamente (tornando-se mais fino) como internamente (tornando-se poroso) podendo levar a perda do implante devido ao afrouxamento e falha mecânica, atrofia, osteopenia ou fratura óssea (GAFANIZ; CARAPETO; LOPES, 2006; HUISKES; WEINANS; VAN RIETBERGEN, 1992). Buscam-se, então, materiais que possuam módulo elástico mais próximo ao do osso para minimizar o efeito *stress-shielding*. A Tabela 2 mostra os valores do módulo elástico para diferentes metais e para o osso cortical.

Desta maneira a redução do módulo elástico do implante deverá melhorar a distribuição da tensão aos tecidos ósseos adjacentes minimizando o efeito stress-shielding e aumentando as chances de sucesso clínico da implantação (DAVIS, 2003).

**Tabela 2:** Módulo elástico de diferentes materiais usados como implantes comparados ao módulo elástico do osso cortical.(RATNER et al., 2004)

Material	Módulo Elástico (GPa)
Ligas Co-Cr	225
Aço 316 L	210
Ti-6Al-4V	120
Titânio Grau 2	110
Osso cortical	15 a 30

## 2.6 Tratamentos superficiais

A superfície do implante tem um papel fundamental na resposta biológica do organismo, por isso tratamentos superficiais são utilizados para melhorar a bioatividade e acelerar a osseointegração (LIU; CHU; DING, 2004). Características e propriedades superficiais podem ser alteradas com revestimentos que possuam as características desejadas, mudando a composição ou removendo materiais indesejados da superfície do material. Os tratamentos superficiais mudam a composição, estrutura e morfologia da superfície, enquanto as propriedades do interior do material permanecem inalteradas. Um tratamento superficial adequado forma uma camada passiva estável com propriedades essenciais, tais como rugosidade, módulo elástico e molhabilidade determinadas (HANAWA, 2011; MINAGAR et al., 2012).

Estudos recentes mostram que a presença de relevo nanométrico na superfície do implante melhora quantitativa e qualitativamente a osseointegração em decorrência do aumento da área de contato e da forte interação eletrostática, que é crucial no agrupamento das proteínas de adesão presentes na parede celular (GONGADZE et al., 2011).

Os tratamentos superficiais podem ser classificados quanto ao mecanismo de modificação usado:

- Tratamentos superficiais mecânicos - que aumentam ou diminuem a rugosidade através de processos de subtração do material da superfície: polimento, jateamento, usinagem, entre outros;
- Tratamentos superficiais físicos - que depositam materiais na superfície: implantação iônica, plasma, aspersão térmica, entre outros;
- Tratamentos superficiais químicos – que modificam a composição da superfície: sol-gel, tratamento alcalino, tratamento ácido, oxidação anódica, entre outros (LIU; CHU; DING, 2004).

O Ti cp é um material bioinerte e necessita de um tratamento superficial para tornar sua superfície bioativa promovendo a osseointegração. Atualmente no mercado brasileiro existem implantes de titânio tratados com ataque ácido, com jateamento (de  $\text{TiO}_2$ , Fosfato de Cálcio, Alumina e areia) e via oxidação anódica, como os implantes TiUnite® (da Nobel Biocare) e Vulcano® (da Conexão) (BATISTA et al., 2010).

### **2.6.1 Oxidação anódica**

A oxidação anódica é uma técnica eletroquímica simples e eficiente, utilizada para a obtenção de filmes bioativos com características controladas na superfície de implantes metálicos (LIU; CHU; DING, 2005). A oxidação ocorre em uma célula eletroquímica de um ou dois eletrodos com o eletrodo de trabalho como cátodo e um contra-eletrodo como ânodo. Na oxidação anódica do titânio o crescimento do filme óxido ocorre em ambas as direções e é majoritariamente formado por  $\text{TiO}_2$ . Enquanto na superfície metal/óxido ocorre a formação de íons  $\text{Ti}^{4+}$  e a liberação de 4 elétrons, no eletrólito ocorre a hidrólise da água com a formação de oxigênio gasoso ou a formação de moléculas de  $2\text{O}^{2-}$ . Os íons de  $\text{O}^{2-}$  e de  $\text{Ti}^{4+}$  são transportados pelo campo elétrico no interior do filme óxido e se recombina formando o óxido  $\text{TiO}_2$ , como mostrado na figura 7.

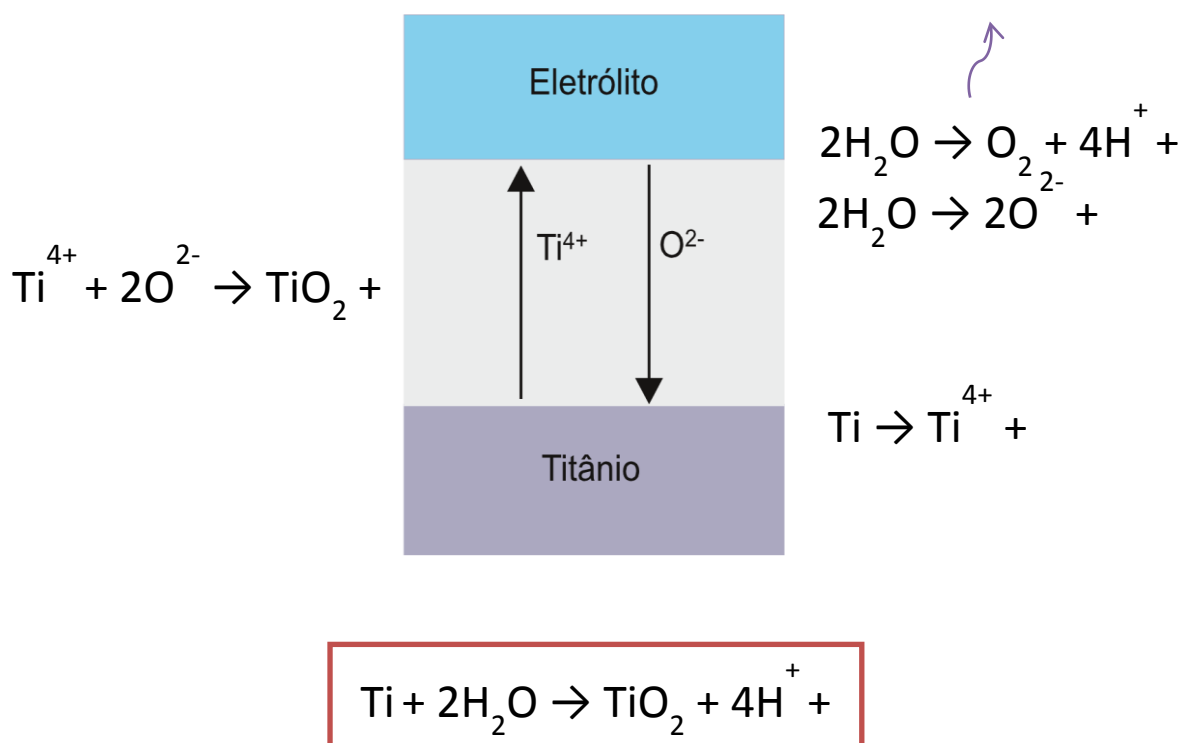


Figura 7: Reações químicas durante a oxidação anódica do titânio. Baseado em (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011a).

O crescimento do filme anódico no titânio segue o modelo de alto campo, também chamado de modelo de campo constante, onde o campo elétrico no interior do filme é da ordem de  $10^6$  V/cm. A espessura do filme está então relacionada ao potencial aplicado, seguindo a taxa de 2,5 nm/V (MARINO et al., 2001).

O eletrólito utilizado, o tempo de oxidação e o potencial/corrente aplicados definem as propriedades do filme obtido. A utilização de soluções fosfóricas como eletrólito na formação de filmes anódicos proporciona a incorporação e adsorção do íon P que favorece a nucleação da hidroxiapatita na superfície do implante (KRASICKA-CYDZIK, 2012).

Estudos demonstram que na formação de filmes anódicos tanto o tempo de oxidação quanto o potencial aplicado influenciam na transformação do filme amorfo para a fase cristalina anatase (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011b).

Webster *et al* (2001) *apud* Brammer et al. 2004 relataram que um tratamento superficial que apresente nanoestruturas com dimensões menores que 100 nm é mais vantajoso que os demais tratamentos na escala micro. Segundo a pesquisa, a nanotopografia melhora significativamente a bioatividade e aumenta a adesão celular em implantes de titânio.

### **2.6.2 Nanotubos auto-organizados**

Nanotubos de dióxido de titânio são nanoestruturas tubulares, auto-organizadas, dispostas paralelamente ao substrato, com diâmetros que variam de 15 nm a 200 nm e possuem comprimento (espessura da camada) entre 200 nm e 2 µm.

Os nanotubos de dióxido de titânio vêm atraindo atenção como tratamento superficial devido a suas características morfológicas que aumentam a biocompatibilidade quando comparado com a camada compacta de dióxido de titânio (ALHOSHAN et al., 2012). Os nanotubos de titânio auto-organizados foram produzidos e descritos pela primeira vez em 1999 (ZWILLING, 1999).

As investigações indicam que camadas de nanotubos de titânio estimulam a formação de apatita quando comparada com camadas oxidas nativas em titânio por possuírem maior área superficial (KODAMA et al., 2009). A adesão de osteoblastos e a habilidade de osseointegração são amplamente aceleradas pela topografia dos nanotubos de titânio quando comparada com o titânio comercialmente puro (MA et al., 2008).

A morfologia nanotubular oferece uma estrutura 3D conveniente para o preenchimento com agentes antimicrobianos como o óxido de molibdênio ou a prata. Estudos recentes mostram ainda que, sob tratamentos específicos, a camada de nanotubos de titânio inibe a proliferação bacteriana e podem ser usados como tratamentos para implantes odontológicos aumentando a chance de sucesso da cirurgia e diminuindo a ocorrências de inflamações orais (CUI et al., 2012; LORENZ et al., 2011; ZHAO et al., 2011).



Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  favorecem um acréscimo no percentual de osso neo formado e na expressão genética associada com a formação e remodelamento ósseo durante o período de osseointegração. Devido à semelhança morfológica entre a superfície nanotubular e a matriz de colágeno, a adesão de condrócitos (células do tecido cartilaginoso) sobre os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  é maior que a adesão sobre o titânio não modificado (BURNS; YAO; WEBSTER, 2009; WANG et al., 2011).

Brammer et al. 2009 relataram que nanotubos com 100 nm de diâmetro induziam osteoblastos mais alongados do que nanotubos com diâmetros entre 30 e 70 nm, sugerindo uma melhor predisposição para a formação de uma nova camada óssea. Wang et al. 2011 avaliaram a osseointegração *in vivo* de nanotubos com 30, 70 e 100 nm e verificaram que a expressão gênica e o contato osso-implante foram maiores nos nanotubos com 70 nm de diâmetro.

## **2.7 Obtenção de nanotubos de $\text{TiO}_2$**

Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  podem ser produzidos por diferentes métodos, incluindo: técnicas hidrotérmicas, via sol-gel, usando moldes de alumina nanoporosa e via tratamento hidrotérmico. Dentre todas evidencia-se a oxidação anódica, pois é capaz de gerar nanotubos, majoritariamente ordenados, com dimensões precisamente controladas, além de ser uma técnica simples, versátil e efetiva (MINAGAR et al., 2012; SWAMI; CUI; NAIR, 2011).

Para a formação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  na superfície do titânio é necessário a presença de íons flúor no eletrólito (entre 0.1 e 1 %) e a aplicação de um potencial entre 1-30 V em eletrólito aquoso ou 5-150 V em eletrólito não aquoso (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011b).

O mecanismo de formação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ocorre baseado em três processos simultâneos, cujas reações químicas são apresentadas na figura 8:

1. A oxidação anódica do titânio, havendo o crescimento do filme de  $\text{TiO}_2$ ;

2. A dissolução de íons Ti no eletrólito formando o complexo  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  solúvel em água;
3. A dissolução do óxido já formado devido à migração dos íons  $\text{F}^-$  através da camada óxida (BRAMMER et al., 2004).

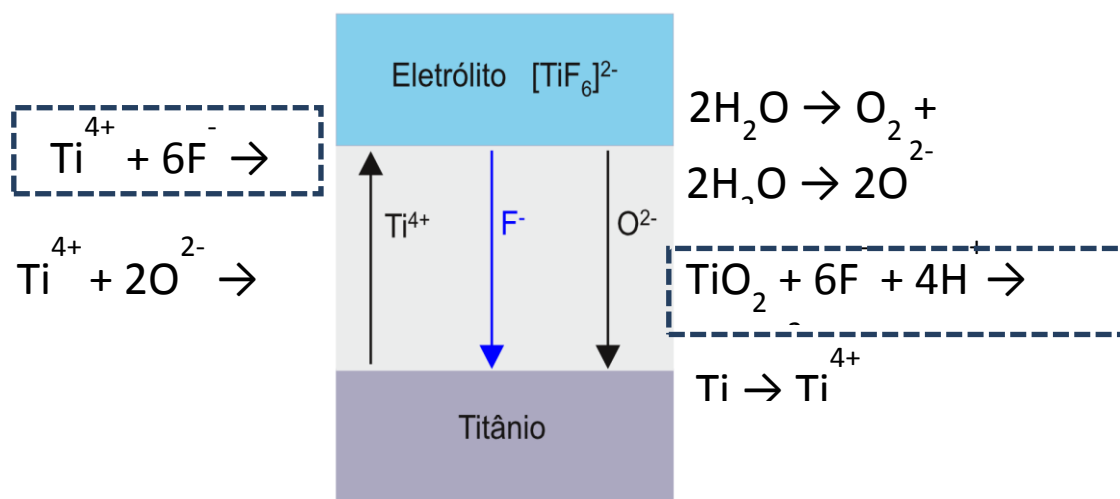


Figura 8: Reações químicas durante a formação de nanotubos de dióxido de titânio via oxidação anódica. (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011a).

A curva cronoamperométrica da oxidação anódica via potenciostática do titânio, na ausência de íons flúor, apresenta o decaimento exponencial da densidade de corrente com o passar do tempo, figura 9 (a). O decaimento é consequência do espessamento da camada óxida na superfície do eletrodo de trabalho. Quando a oxidação ocorre com íons flúor no eletrólito inicialmente a densidade de corrente cai da mesma maneira indicando o crescimento da camada óxida (região I da figura 9 b). Em um segundo momento a corrente cresce (região II da figura 9b) indicando o início da nucleação de nanoporos irregulares na superfície do óxido que aumentam a área reativa. Na última etapa a densidade de corrente atinge um patamar estável (região III da figura 9 b) indicando que os processos de oxidação e dissolução atingiram o equilíbrio.

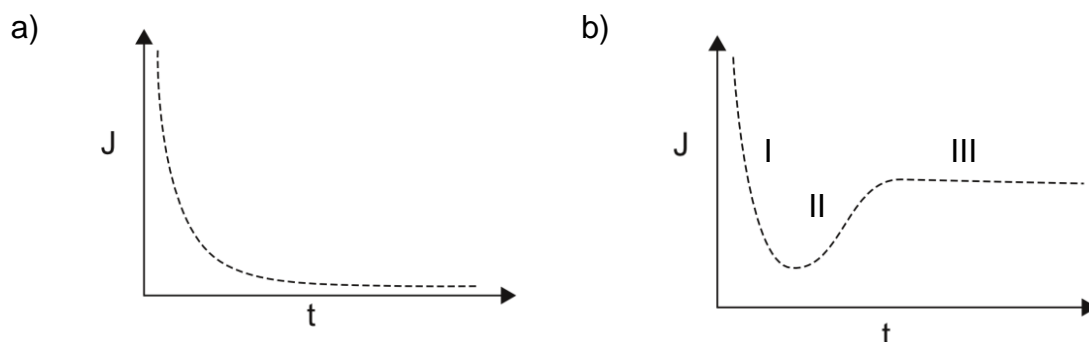


Figura 9: Curva cronoamperométrica da oxidação anódica do titânio via potenciostática, na ausência de íons flúor (a) e na presença de íons flúor (b). Baseado em (MACAK et al., 2007)

Em 2006 Bauer *et. al.* mostraram que o diâmetro e o comprimento dos nanotubos são diretamente definidos pelo potencial aplicado. Em sua pesquisa, nanotubos obtidos entre 1 e 25 V, durante 2 h, apresentaram poros com diâmetros entre 15 e 200 nm e comprimentos entre 20 nm e 1  $\mu\text{m}$ . O tempo de oxidação também altera o comprimento dos nanotubos, que após determinado tempo atingem o comprimento limite para o respectivo potencial aplicado. A escolha da aplicação do potencial constante (modo potenciostático) na obtenção dos nanotubos deve-se ao controle preciso do potencial aplicado, pois via modo galvanostático existe a possibilidade de haver flutuações do potencial não permitindo o controle sobre o diâmetro dos poros (BAUER; KLEBER; SCHMUKI, 2006; MACAK et al., 2008; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011b).

A distância entre o contra-eletródo e o eletródo de trabalho altera o patamar da densidade de corrente final. Maiores distâncias apresentam menores densidades de corrente devido à queda ôhmica no eletrólito. A redução do campo elétrico efetivo no eletródo de trabalho acarreta na diminuição do diâmetro e do comprimento dos nanotubos (SUN et al., 2009).

A primeira geração de nanotubos apresentada pela literatura trouxe o uso de eletrólitos ácidos contendo pequenas adições de HF, cujos nanotubos não

ultrapassavam 1  $\mu\text{m}$  em espessura. Na segunda geração o HF foi substituído por NaF ou  $\text{NH}_4\text{F}$ , atingindo até 2  $\mu\text{m}$  de espessura. A terceira geração usou eletrólitos não aquosos como glicerol ou etileno glicol e apresentou nanotubos com mais de 7  $\mu\text{m}$  de comprimento (MACAK et al., 2007). Em eletrólitos previamente tratados conseguiram obter nanotubos com 260  $\mu\text{m}$  de comprimento, mas as necessidades de altos potenciais e do tempo de oxidação prolongadas tornam a obtenção mais dispendiosa e de alto custo (Albu S. P. 2007 *apud* Macak et al. 2008).

### **2.7.1 Propriedades mecânicas da camada de nanotubos de $\text{TiO}_2$**

Crawford et al. (2007) estudaram o módulo elástico e a dureza de nanotubos obtidos em eletrólito contendo ácido sulfúrico, ácido nítrico e fluoreto de sódio. Os nanotubos possuíam diâmetros entre 45 e 50 nm e comprimentos entre 234 e 625 nm e foram testados via nanoindentação com ponta piramidal (Berkovich) e com profundidade de penetração controlada em 2000 nm. Os resultados numéricos apresentaram alta influência do substrato devido a grande penetração do indentador. Foi relatado ainda a densificação dos nanotubos sob a ponta, enquanto os nanotubos adjacentes ficaram sob tensão de cisalhamento levando também à densificação. A densificação da superfície levou ao desgaste da camada de nanotubos e pode ser observada através da imagem de MEV, na figura 10.

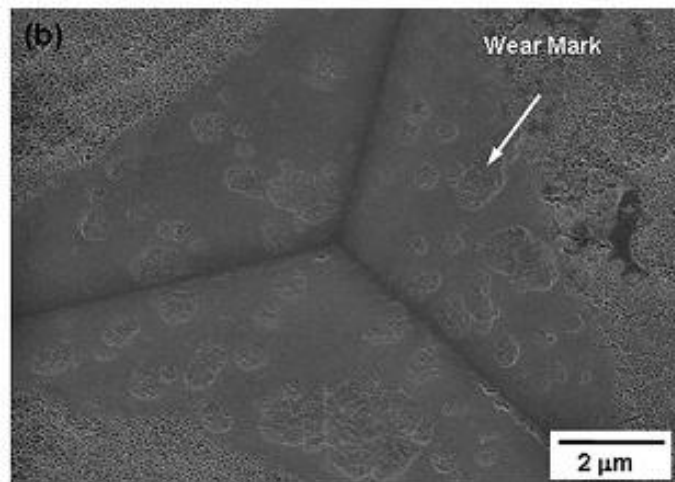


Figura 10: Imagens de MEV da indentação sobre a superfície de titânio anodizado por 2 horas em eletrólito contendo 0.1 M/L  $F^-$ , pH 4,5 e potencial constante de 20V. (CRAWFORD et al., 2007a).

Schmidt-Stein et al. (2010) determinaram a dureza Vickers de nanotubos semi-metálicos produzidos via oxidação anódica em eletrólito contendo glicerol e fluoreto de amônia, primeiro tratados termicamente a 450°C por 2 horas e depois entre 300°C e 1000°C por 10 minutos em atmosfera de nitrogênio/acetileno. Foram usados um microindentador e um nanoindentador com profundidade de penetração controlada em 500 nm. Ambas as técnicas indicam que a dureza dos nanotubos aumentou de 1,2 GPa, nas amostras tratadas até 800°C, para 2,5 GPa, nas amostras tratadas acima de 800°C. O aumento da dureza foi relacionado a incorporação de carbono nos nanotubos.

Tang and Li (2009) produziram nanotubos em etileno glicol, fluoreto de amônia e água a 60 V com tempos de anodização entre 1 e 24 horas e verificaram as propriedades mecânicas do filme através da microindentação com carga de 25 mN. As indentações não ultrapassaram 10% da espessura do substrato e também foi observado a densificação dos nanotubos. As camadas com nanotubos de mesmo diâmetro e espessura de parede, porém com comprimentos maiores, apresentaram módulo elástico e dureza menores que camadas menos espessas (onde o módulo

elástico variou de 29,8 a 11,7 GPa e a dureza de 42,6 a 5,9 HV para nanotubos com 18 e 99  $\mu\text{m}$ , respectivamente).

Não foram encontradas referências na literatura que investigassem a adesão de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos com o eletrólito  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \text{ wt \% HF}$ . Investigações em nanotubos obtidos com outros eletrólitos apontam que a carga crítica de resistência do filme (ou seja, a carga na qual há a ruptura do filme) depende mais da espessura do filme de nanotubos do que do módulo elástico do mesmo (TANG; LI, 2009).

### **2.7.2 Molhabilidade da camada de nanotubos de $\text{TiO}_2$**

Indira, Kamachi Mudali, and Rajendran (2013) mediram a molhabilidade de nanotubos produzidos em eletrólito contendo  $0,14 \text{ M HF} + 0,2 \text{ M}$  de glicerol a  $30 \text{ V}$  por 1 hora. A molhabilidade foi avaliada com gotículas de água. O titânio sem tratamento e os nanotubos de titânio apresentaram ângulos de  $86^\circ$  e  $125^\circ$  respectivamente. Os autores associam a hidrofobicidade dos nanotubos ao fato de eles serem compostos de  $\text{TiO}_2$  e este último ser hidrofóbico.

Shin et al. (2011) observaram que nanotubos produzidos em etileno glicol e fluoreto de amônio eram super hidrofílicas quando testada sua interação com água no mesmo dia da oxidação. Entretanto as amostras apresentaram mudança da molhabilidade com o passar do tempo, amostras super hidrofílicas passaram a hidrofílicas e as hidrofílicas passaram a apresentar comportamento hidrofóbico. Os autores afirmam que esta mudança está relacionada à composição química da superfície, pois durante a anodização poderiam ser formados compostos hidroxílicos  $\text{Ti(OH)}_4$  em substituição ao  $\text{TiF}_4$ . Com o passar do tempo esses compostos seriam espontaneamente decompostos em  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

### **3 Materiais e métodos**

#### **3.1 Preparação das amostras**

O material utilizado foi titânio comercialmente puro (grau 2), fornecido pela TiBrasil. As amostras cortadas na dimensões de (18 x 10 x 2) mm foram divididas em dois grupos visando avaliar a influência da rugosidade inicial das amostras na formação dos nanotubos. O grupo 1 foi lixado com lixas de carvão de silício com granulometria de 80 µm a 600 µm e o grupo 2 foi lixado da mesma maneira e polido com sílica coloidal. Em seguida as amostras foram limpas ultrasonicamente, imersas primeiro em acetona p.a., depois em álcool isopropílico e finalmente em água destilada (15 min. em cada solução). Buscando a uniformização da superfície do titânio as amostras passaram ainda por um ataque químico em uma solução de HF + HNO<sub>3</sub> por 15 segundos (INDIRA; MUDALI; RAJENDRAN, 2013; JEONG et al., 2009).

#### **3.2 Obtenção dos nanotubos**

Para a obtenção dos nanotubos usou-se uma célula eletroquímica de acrílico com 48 cm<sup>3</sup> dotada de um orifício elíptico de 0,38 cm<sup>2</sup>, em uma das laterais para o posicionamento da amostra. A vedação entre a amostra e a célula foi feita com um o-ring e o contato elétrico através de um parafuso de aço inox usado para pressionar a amostra contra a célula, figura 11.

Como contra eletrodo foi usado um fio de platina de 1 mm de diâmetro enrolado em espiral e posicionado a 5 mm do eletrodo de trabalho. Não foi utilizado eletrodo de referência por acreditar-se que a variação de potencial na superfície do eletrodo de trabalho é desprezível em comparação com o potencial aplicado. Após extensa revisão da literatura optou-se pelo uso do eletrólito composto por 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,3 wt % HF, por ser uma solução de fácil preparação com resultados reprodutíveis.

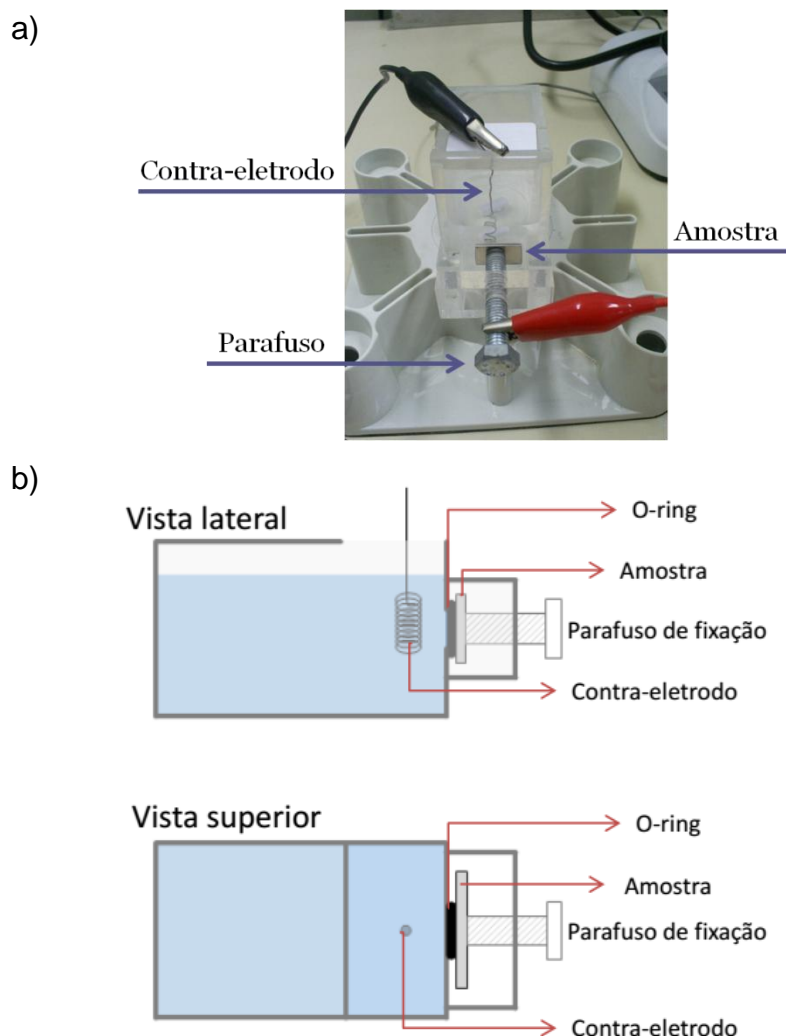


Figura 11: (a) Foto da montagem experimental do processo de oxidação anódica. (b) modelo esquemático da célula eletroquímica.

A oxidação anódica foi feita sob modo potencioestático e as amostras foram divididas em dois grupos, um grupo oxidado a 15 V e outro a 25 V, ambos durante 1 hora a temperatura ambiente. Optou-se pelo uso do agitador magnético em 200 RPM para dissipar as bolhas de gás formadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho, o que poderia ocasionar flutuações na densidade de corrente registrada durante o processo. Três amostras lixadas foram oxidadas a 25 V sem agitação para posterior discussão da sua influência no mecanismo de oxidação. Usou-se uma



fonte E3645A DC Agilent para a aplicação do potencial e registro da curva de oxidação.

Após a oxidação as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com uma corrente de ar quente. As amostras permaneceram guardadas na dessecadora até o momento das análises.

A estrutura, o módulo elástico e a molhabilidade das amostras foram avaliadas logo após a oxidação, após 7 e 14 dias da obtenção, visando verificar se ocorriam mudanças de fases, das propriedades mecânicas e de energia de superfície com o passar do tempo.

### **3.3 Caracterização morfológica e estrutural**

A caracterização morfológica das amostras foi feita com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando magnificações de até 60.000x com os microscópios JEOL JSM 6360-LV (acoplado a um EDS em magnificações de 1.500x) e TESCAN VEGA3 LMU. As análises por microscopia de força atômica (MFA) foram obtidas em modo dinâmico no microscópio Shimadzu J3 SPM 9600 buscando a reconstrução tridimensional das amostras e a determinação da rugosidade do filme de nanotubos.

Para a análise química e estrutural as amostras foram analisadas via espectroscopia Raman, acoplada ao microscópio confocal Witec ALPHA-300R previamente calibrado com amostra de Silício. Foi usado um laser de 532 nm com 36 mW, coletando 3 pontos por amostra (com integração de 10 acumulações e tempo de aquisição de 10s). Foi utilizada também a técnica de difração de raios-x (DRX) utilizando um equipamento Shimadzu XRD-7000, operando na geometria  $\theta$ - $2\theta$  e com ângulos rasantes. A análise foi feita com velocidade de varredura de 0,2°/min e com a fonte operando a 40 kV e 20 mA.

As análises foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e no Laboratório de Ótica de Raios-X do Departamento de Física da UFPR.

### 3.4 Avaliação das propriedades mecânicas

Foram realizados testes de indentação instrumentada no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos da UFPR, usando o equipamento Nano Indenter XP (MTS Instruments). Comumente é utilizado uma ponta Berkovich para os testes de indentação, entretanto para a análise de nanotubos, dispostos perpendicularmente ao substrato, a geometria piramidal da ponta ocasiona a quebra e densificação dos nanotubos, conforme mostra a figura 12.

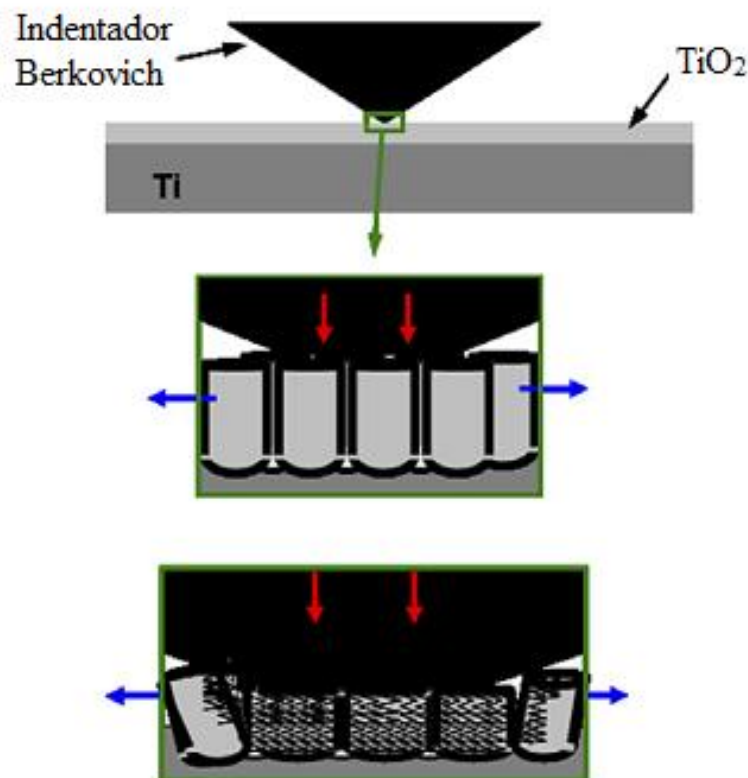


Figura 12: Durante a indentação o indentador Berkovich provoca a densificação e colapso dos nanotubos devido a sua geometria piramidal Adaptado de (CRAWFORD et al., 2007b).

Buscando uma maior área de contato entre a ponta e a amostra foi utilizada uma ponta esférica de 150  $\mu\text{m}$  de diâmetro, a figura 13 mostra a imagem de MEV da ponta. Foram feitas 25 indentações em uma matriz 5 x 5 com 150  $\mu\text{m}$  de distância entre cada indentação. A carga máxima utilizada foi 10gf com 8 carregamentos. O módulo de elasticidade foi calculado através do método de Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR, 2004). Foi também avaliada a adesão do filme de nanotubos ao substrato através do teste de riscamento com o indentador Berkovich. Foram feitos riscos de 300  $\mu\text{m}$  com carga crescente até 50 mN e até 30 mN em velocidade constante.

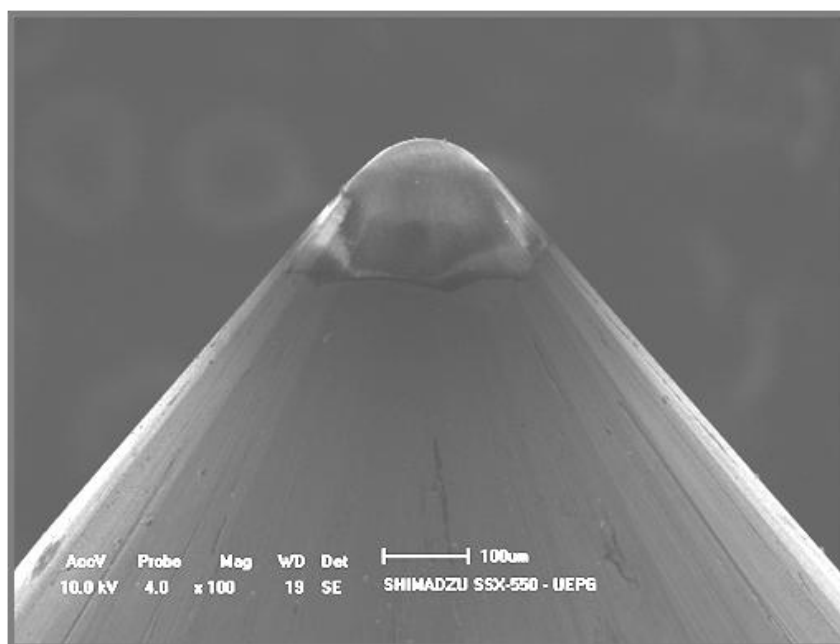


Figura 13: Imagem de MEV da ponta esférica utilizada nos testes de endentação instrumentada.

### 3.5 Avaliação da molhabilidade

A molhabilidade das amostras foi avaliada através de um goniômetro *Krüss easy drop* pelo método da gota séssil, utilizando 1  $\mu\text{L}$  de SBF. A aquisição das imagens foi feita durante 60 segundos (uma imagem por segundo) e o valor do ângulo de contato foi calculado como a média dos ângulos de contato de ambos os lados da gota. Dados das amostras com ângulos divergentes (gotas assimétricas)

foram descartados. Buscando o ângulo de contato na fase de equilíbrio da gota, foram considerados os ângulos após 60 segundos de contato com as amostras.

## 4 Resultados e discussões:

### 4.1 Aspecto visual das amostras

A figura 14a mostra o aspecto visual da amostra polida antes da oxidação. As amostras contendo nanotubos, ou seja, oxidadas com a presença do HF no eletrólito, apresentaram coloração cinza claro (figura 14b). As amostras oxidadas sem a presença de HF no eletrólito apresentaram coloração característica do óxido compacto oxidado em  $H_3PO_4$ : azul escuro para 25 V (figura 14c) e azul turquesa para 15 V (figura 14d). A coloração está associada ao fenômeno de interferência entre o feixe de luz refletido na interface substrato/óxido e o feixe refletido na superfície do óxido. A coloração se relaciona então com a espessura do óxido (SI et al., 2009).

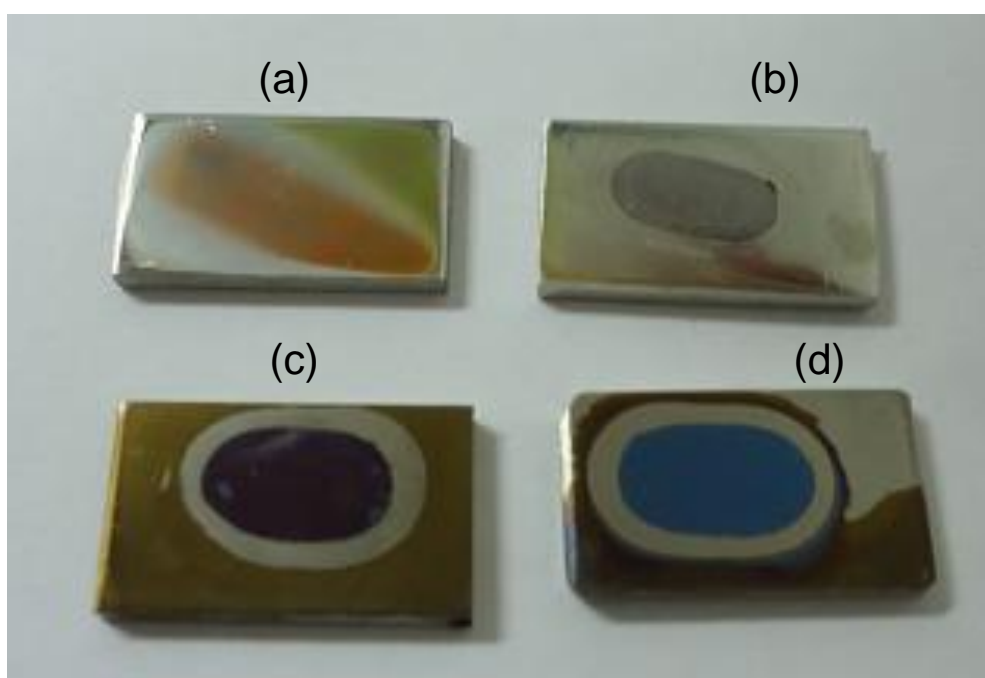


Figura 14: Aspecto visual das amostras de Ti c.p. grau 2 polidas (a), com nanotubos (b) e com óxido compacto obtidos a 25 V (c) e a 15 V (d).

## 4.2 Curva cronoamperométrica de obtenção dos nanotubos

As curvas cronoamperométricas da oxidação anódica para a obtenção dos nanotubos estão ilustradas na figura 15. O comportamento da curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização está de acordo com a literatura. Ela apresenta um decaimento pronunciado seguido de um acréscimo (menos evidente na amostra obtida a 15 V), nos primeiros minutos da oxidação, resultado do começo da nucleação dos nanotubos. Na última etapa a densidade de corrente atinge um estado estacionário decorrente do equilíbrio entre a oxidação e a dissolução da camada óxida.

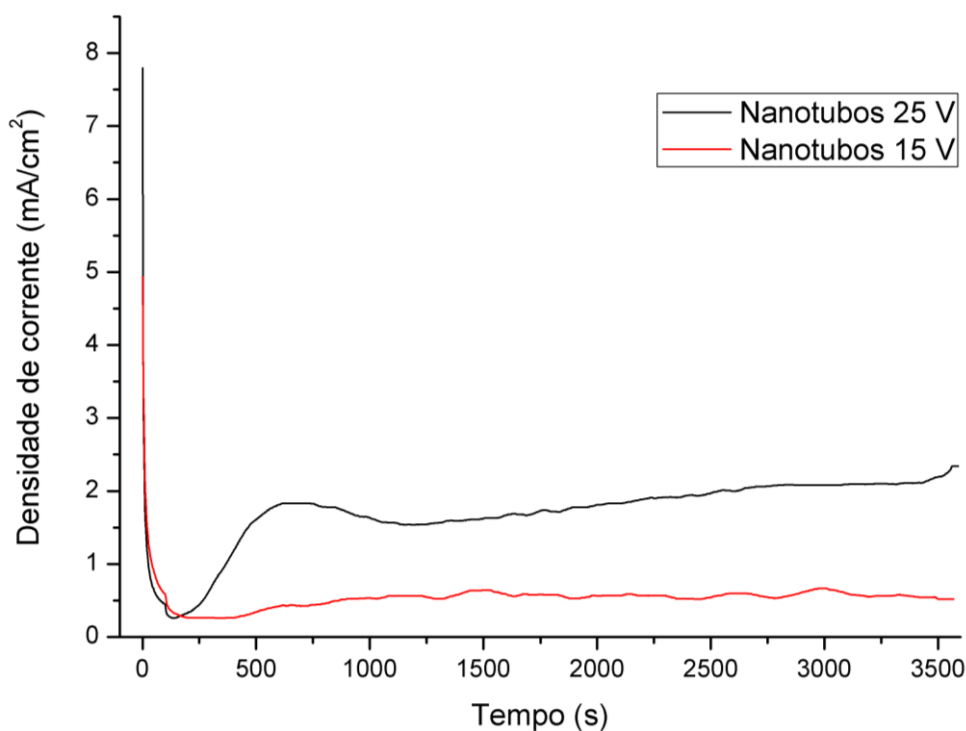


Figura 15: Curva cronoamperométrica de obtenção dos nanotubos oxidados a 25 V e a 15 V.

A densidade de corrente no estado estacionário é maior para os nanotubos obtidos a 25 V devido ao maior transporte de íons no interior do filme, propiciando uma maior taxa de crescimento/dissolução do filme de  $\text{TiO}_2$  (SUN et al., 2009).

### 4.3 Morfologia

#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

A análise das imagens de MEV foi utilizada para avaliar a morfologia das superfícies antes da oxidação, dos óxidos e dos nanotubos. A figura 16 mostra a imagem das superfícies lixadas (a) e polidas (b). É possível observar os sulcos e irregularidades ocasionados pelo processo de lixamento e a homogeneidade resultante do processo de polimento.

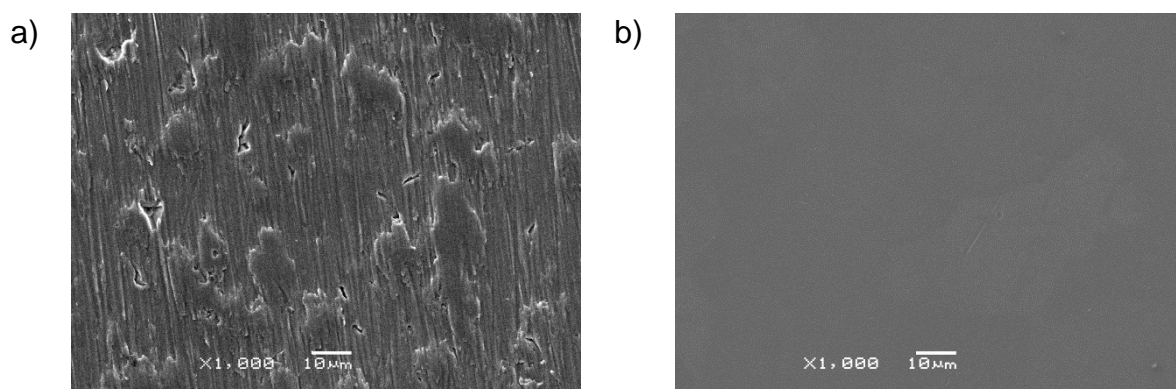


Figura 16: Imagem de MEV: Ti comercialmente puro lixado (a) e Ti lixado e polido (b).

As amostras anodizadas em eletrólito sem a presença de HF apresentaram aglomerados crescidos sobre o óxido compacto, estes também formados por óxido de titânio conforme mostraram análises por EDS. A presença dos aglomerados é explicada pelo longo tempo de oxidação. Inicialmente o óxido cresce homogeneamente até uma espessura limite (determinada pelo potencial aplicado), mas quando exposto a um elevado tempo de oxidação ocorre o surgimento dos aglomerados. A figura 17 mostra a morfologia da superfície para duas

magnificações, 1.000x (a) e 5.000x (b). Pesquisas relatam o aparecimento destes aglomerados com outros potenciais aplicados, outras concentrações de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e inclusive em outros eletrólitos. (ALOIA GAMES et al., 2012; RAJA; MISRA; PARAMGURU, 2005; XING et al., 2012).



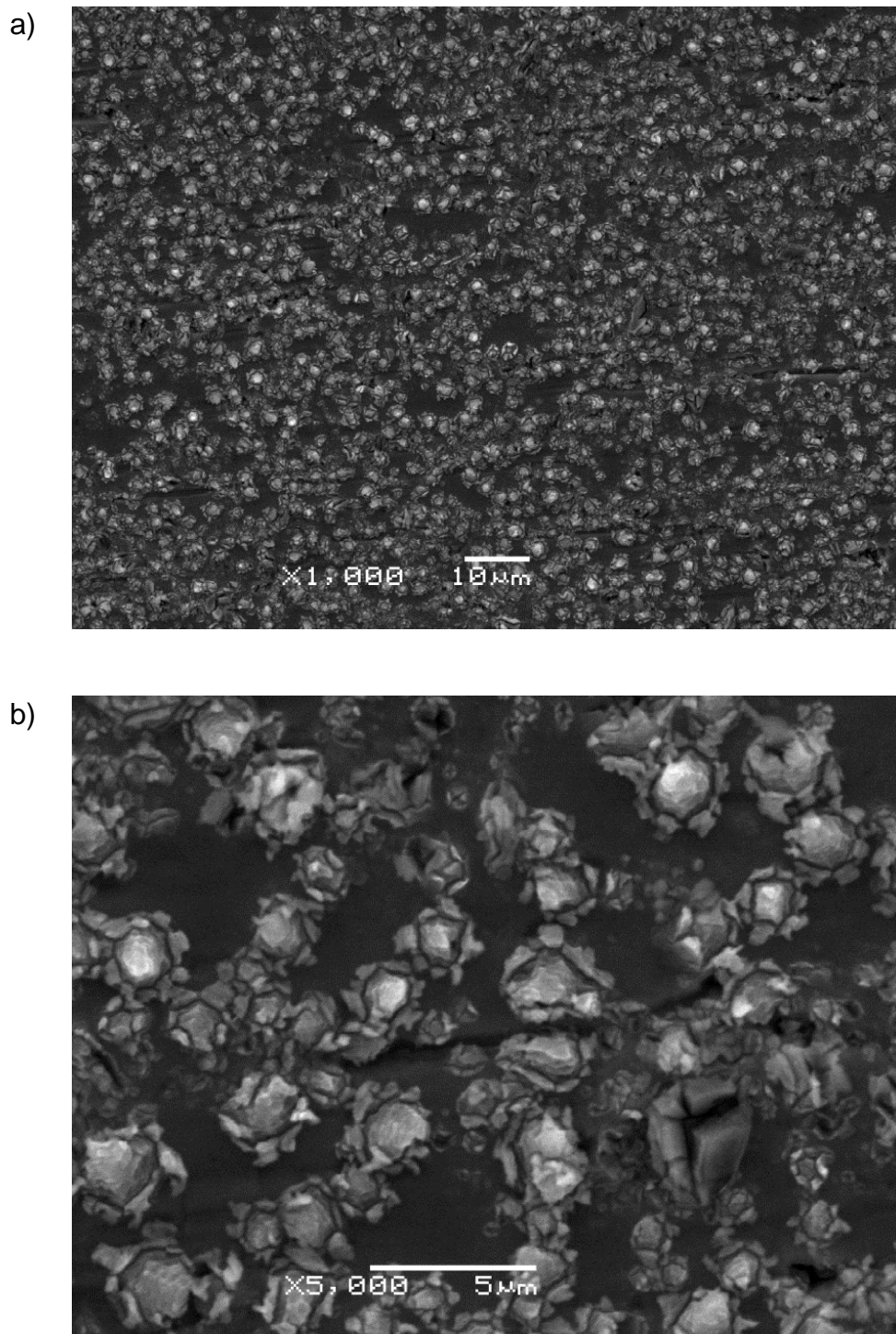


Figura 17: Imagem de MEV: Óxido de titânio obtido via oxidação anódica em  $1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ , durante 1 hora a 25V. Magnificações de 1.000x (a) e 5.000x (b).

As amostras polidas oxidadas com a presença do HF no eletrólito apresentaram a formação de nanotubos auto-organizados, alinhados perpendicularmente ao substrato e homogeneamente distribuídos em toda área oxidada. A figura 18 mostra uma imagem dos nanotubos com magnificação de 10.000x, evidenciando a uniformidade da camada formada sobre o Ti cp, obtidos a 15V. Observam-se poros arredondados formados sobre toda a superfície do material. As figuras 19 e 20 apresentam imagens de MEV dos nanotubos obtidos a 15 V e a 25 V, respectivamente, em aumentos maiores.

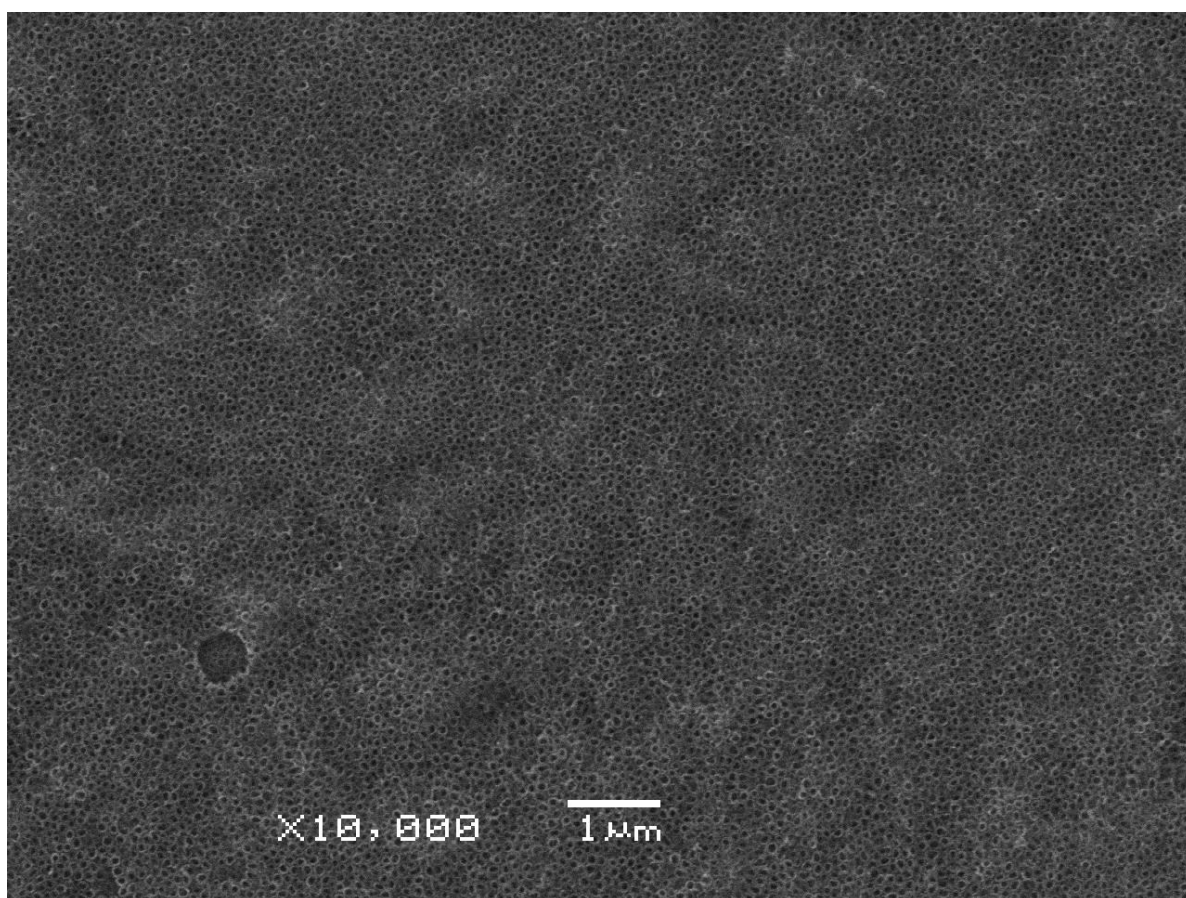
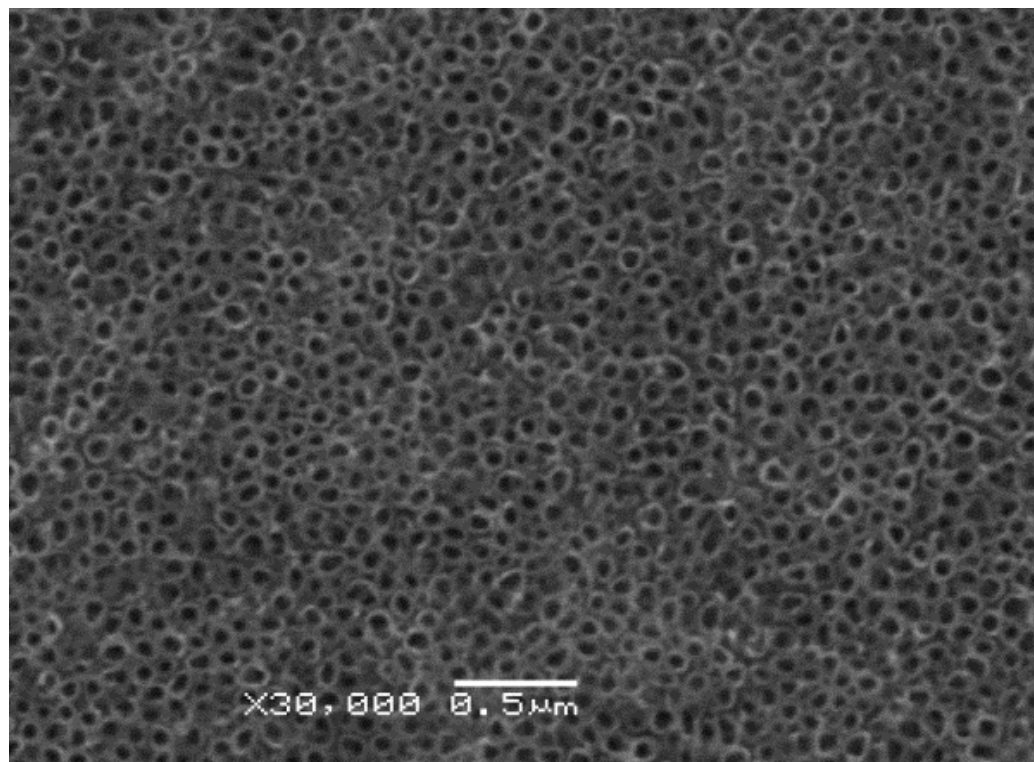


Figura 18: Imagem de MEV dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos via oxidação anódica na superfície do Ti cp, em eletrólito  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \% \text{ HF}$  durante 1 hora a 15 V.

a)



b)

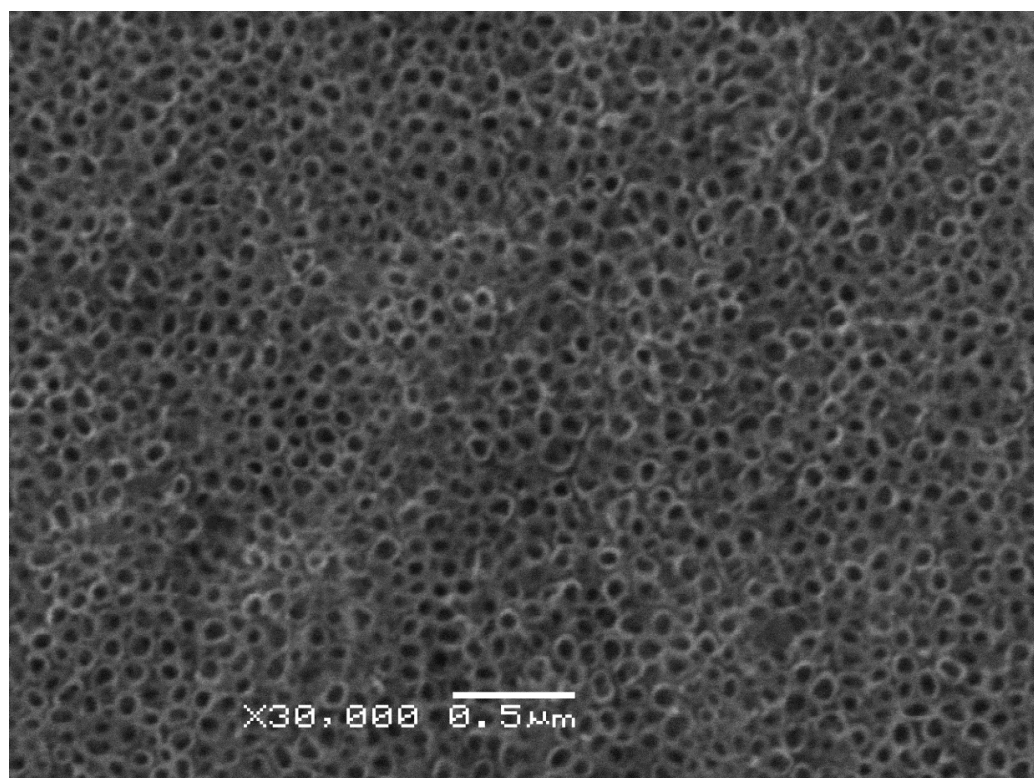
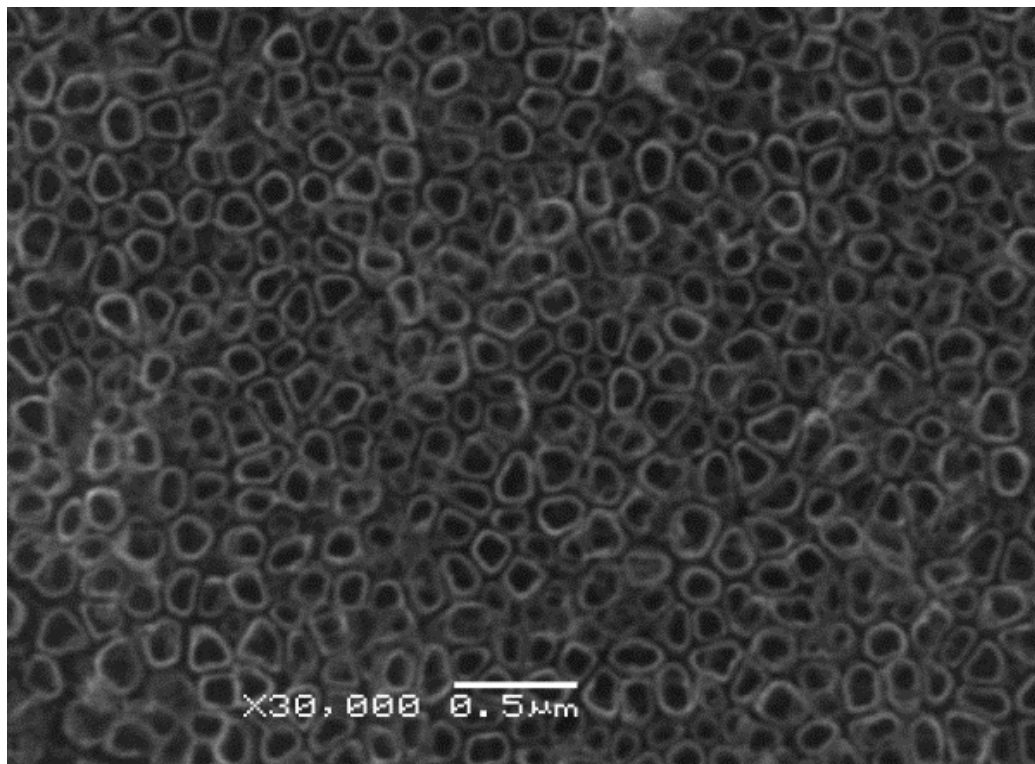


Figura 19: Imagem de MEV dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos via oxidação anódica na superfície do Ti cp, em 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,3 % HF durante 1 hora a 15 V, em duas regiões diferentes.

a)



b)

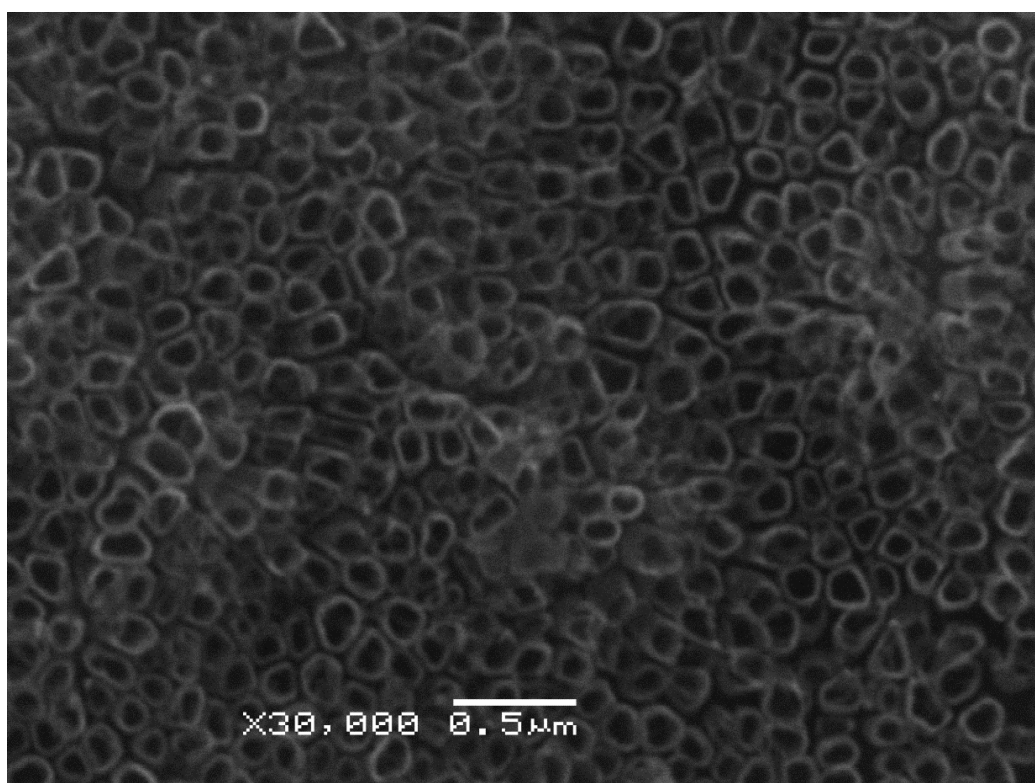


Figura 20: Imagem de MEV dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos via oxidação anódica na superfície do Ti cp, em 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,3 % HF durante 1 hora a 25 V, em duas regiões diferentes.

Através das imagens de MEV foram medidos os diâmetros internos e os comprimentos dos nanotubos com a ajuda do *software* Image J. Foram feitas 50 medidas em 3 regiões diferentes de cada amostra e os valores estão apresentados na tabela 3. As figuras 21(a) e (b) mostram uma das regiões utilizada para as medidas dos diâmetros das nanoestruturas, obtidas com a aplicação de um potencial de 15V e 25V, respectivamente. Os traços amarelos mostram como os diâmetros dos nanotubos foram medidos usando o software Image J.

As figuras 22 (a) e 22 (b) mostram as imagens utilizadas para as medidas da altura dos nanotubos obtidos com aplicação de um potencial de 15V. Várias tentativas foram feitas para a obtenção das medidas das alturas/espessuras dos nanotubos, tais como, fraturar a amostra ou cortar a amostra, embutir, lixar e polir para fazer análise no MEV da seção transversal da superfície nanoestruturada. Tais análises não resultaram em medidas confiáveis devido a dificuldades em visualizar a camada oxidada.

As imagens da seção transversal do filme de nanotubos foram obtidas em amostras que foram imersas em nitrogênio líquido e posteriormente dobradas de forma a fraturar apenas a película nanoestruturada. Através da análise da imagem de MEV do filme fraturado foi possível medir a espessura/altura dos nanotubos (figuras 22 a e b). Esse resultado só foi obtido para a amostra de 15V, para a amostra de 25V, as imagens não ficaram bem definidas devido ao grande aumento utilizado, não sendo possível realizar tais medidas de forma adequada.

**Tabela 3:** Diâmetro médio e altura média dos nanotubos obtidos via oxidação anódica em eletrólito contendo  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \% \text{ HF}$ , durante uma hora.

Potencial aplicado	15 V	25 V
Diâmetro médio (nm)	$66 \pm 9$	$131 \pm 22$
Altura média (nm)	$370 \pm 37$	----



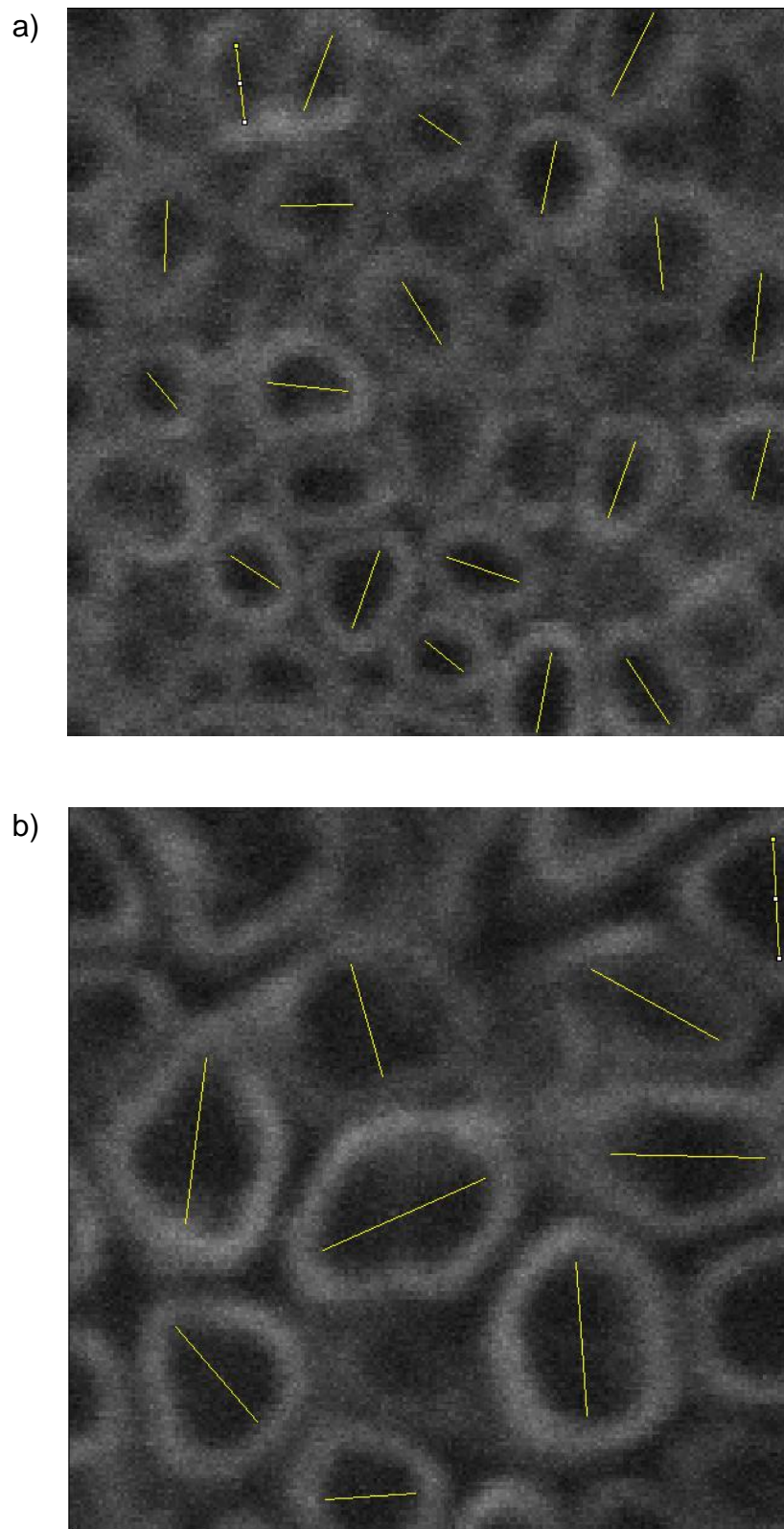
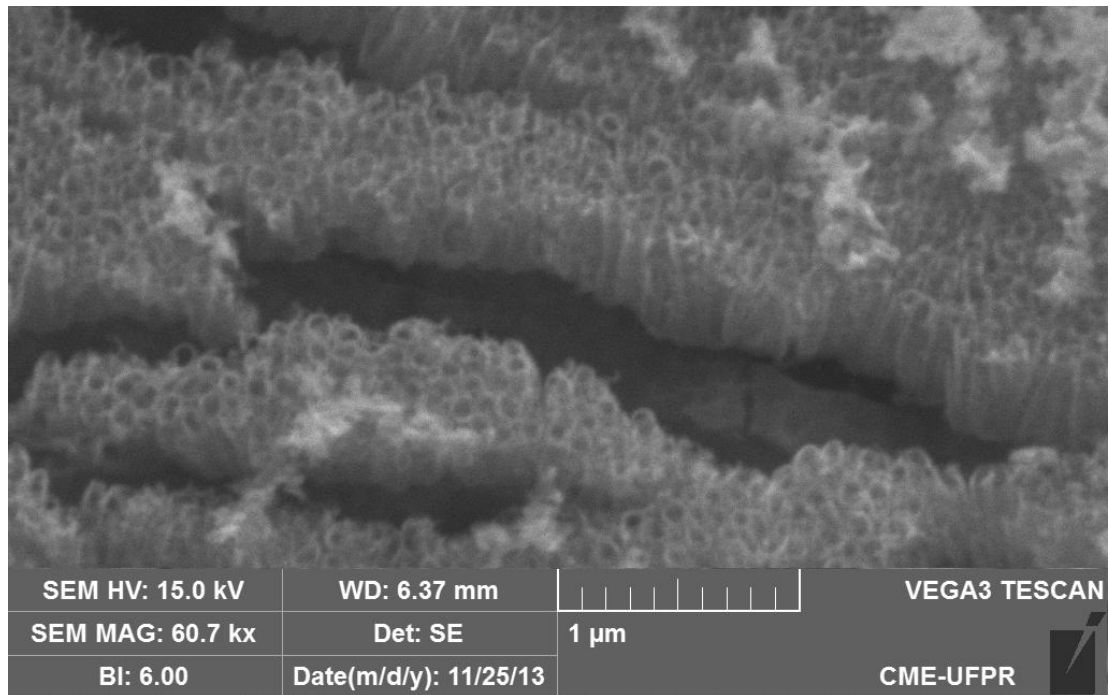


Figura 21: Zoom óptico das imagens de MEV dos nanotubos obtidos a 15 V (a) e a 25 V (b). Os traços amarelos são referentes as medidas de diâmetro realizadas no software ImageJ.

a)



b)

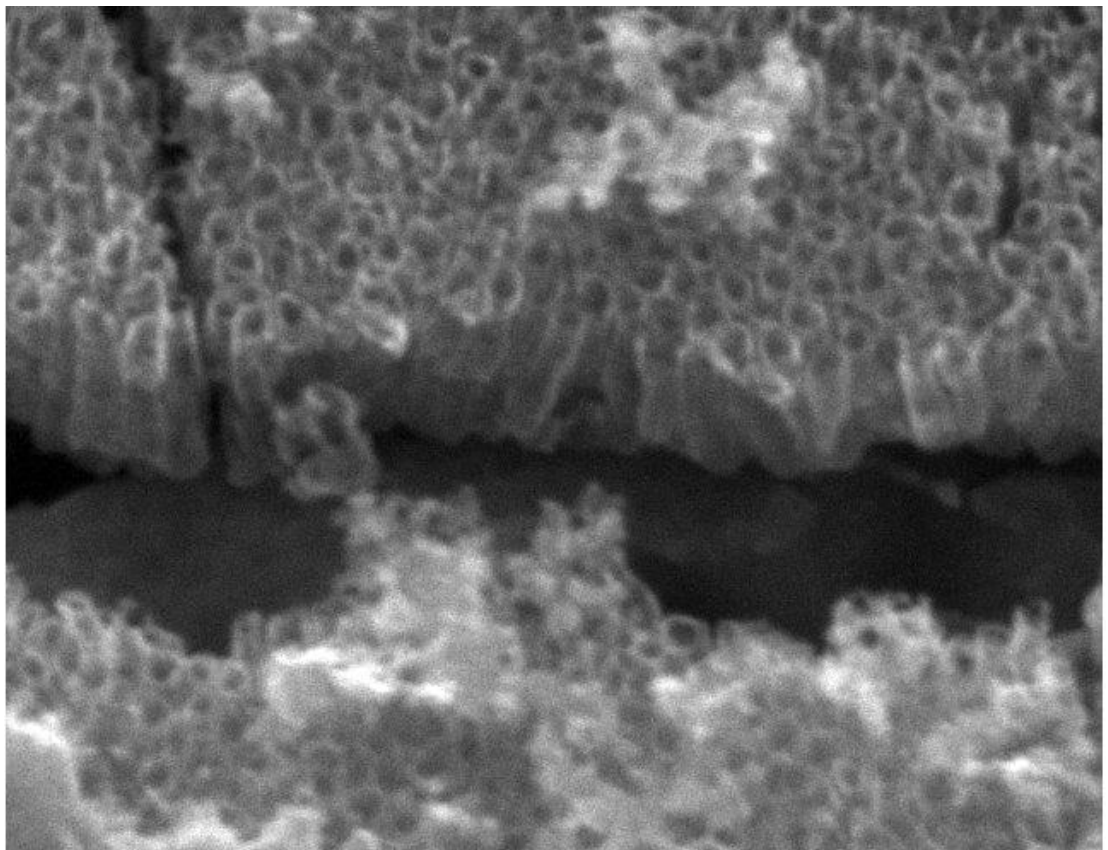


Figura 22: Imagem de MEV da seção transversal do filme de nanotubos obtidos a 15 V. Magnificação de 60.700x (a) e zoom da área fraturada.

Em concordância com a literatura, o potencial aplicado na oxidação anódica foi determinante no diâmetro dos nanotubos formados. Bauer, Kleber, and Schmuki (2006) obtiveram nanotubos com o mesmo eletrólito, com o mesmo tempo de oxidação, utilizando vários potenciais aplicados visando a correlação entre o potencial e o diâmetro/comprimento dos nanotubos. A figura 23 mostra o gráfico resultante dessas análises, as linhas vermelhas indicam os potenciais utilizados no presente trabalho para facilitar a leitura do gráfico. Os diâmetros aqui encontrados estão de acordo com os valores propostos por Bauer e a altura apresentou-se ligeiramente inferior.

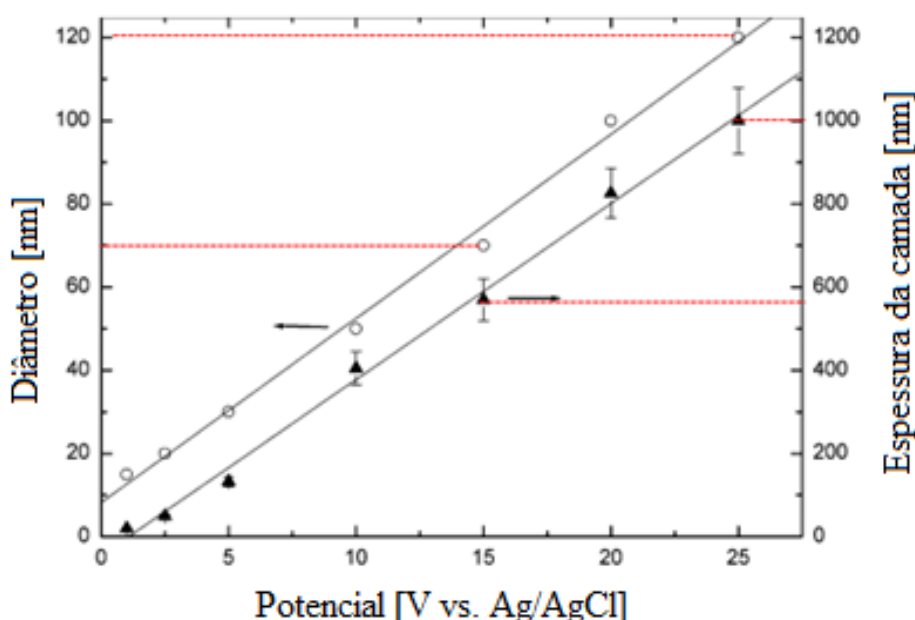


Figura 23: Gráfico retirado do trabalho de Bauer *et al.* Relação entre o potencial aplicado na obtenção dos nanotubos e o diâmetro dos poros e espessura da camada. As linhas vermelhas estão sobre os potenciais utilizados no presente trabalho.

Os nanotubos obtidos sobre amostras lixadas possuem diâmetros heterogêneos e cresceram acompanhando a rugosidade inicial da amostra (ocasionada pelo processo de lixamento). Regiões de óxido compacto sem a presença de nanotubos podem ser observadas na figura 24, onde são apresentadas



imagens de nanotubos obtidos a 15 V e a 25 V sobre peças lixadas. Nas amostras lixadas a presença de regiões com óxidos compactos foi mais evidenciada que nas polidas.

As amostras polidas oxidadas sem a utilização da agitação magnética apresentaram nanotubos homogeneamente distribuídos sobre a amostra porém apresentaram os mesmos aglomerados observados nas amostras oxidadas sem a presença do HF no eletrólito, como pode ser visto na figura 25. A agitação magnética garante que a difusão dos íons no eletrólito seja homogênea e que a formação dos nanotubos não seja limitada pela ausência de íons na superfície da amostra.

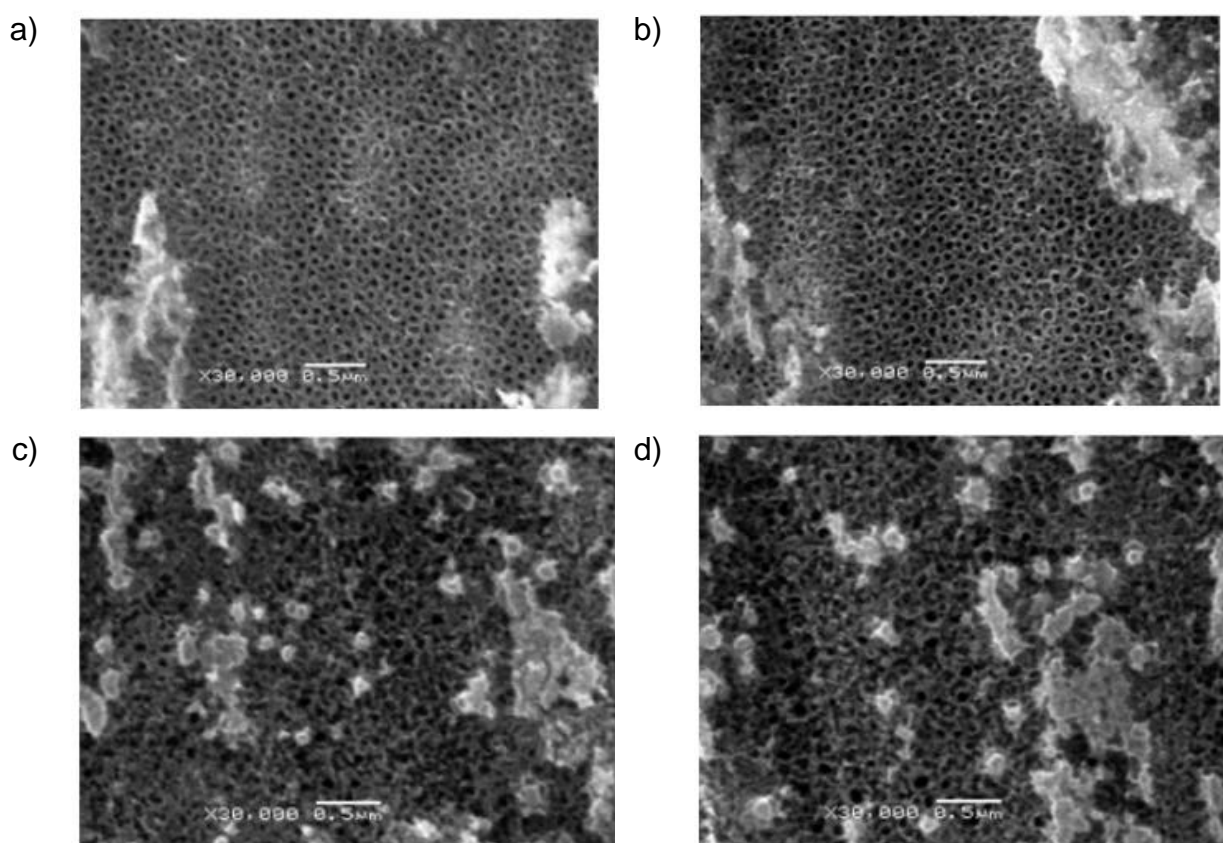


Figura 24: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos via oxidação anódica em  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \% \text{ HF}$  durante 1 hora a 25 V (a,b) e a 15 V (c,d) sobre titânio lixado.

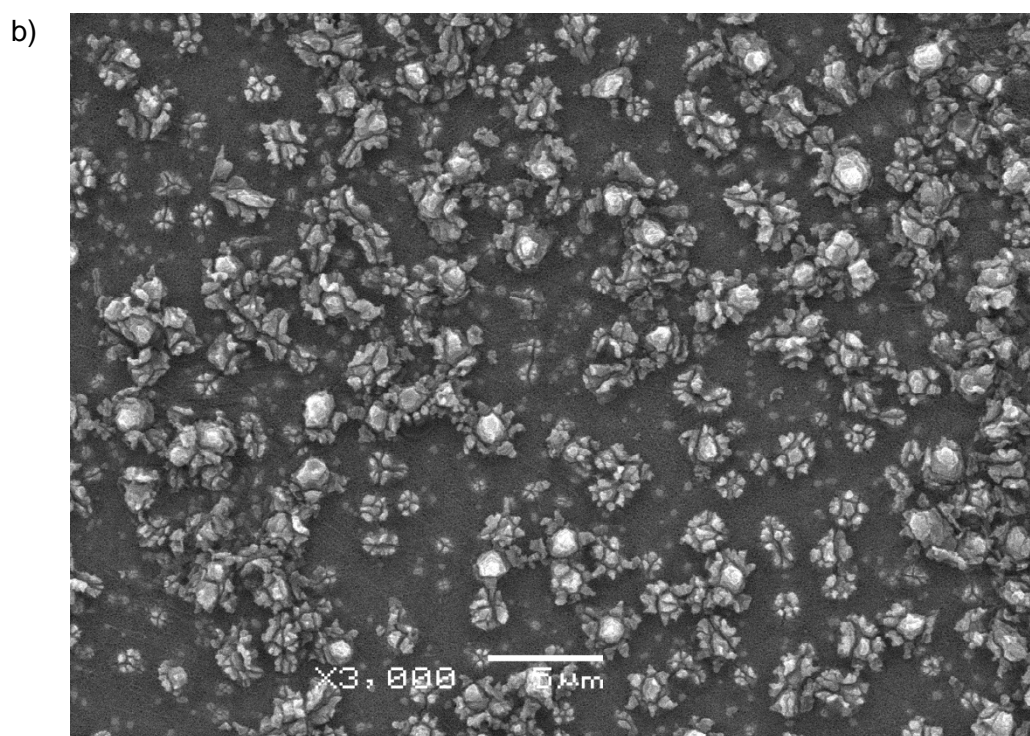
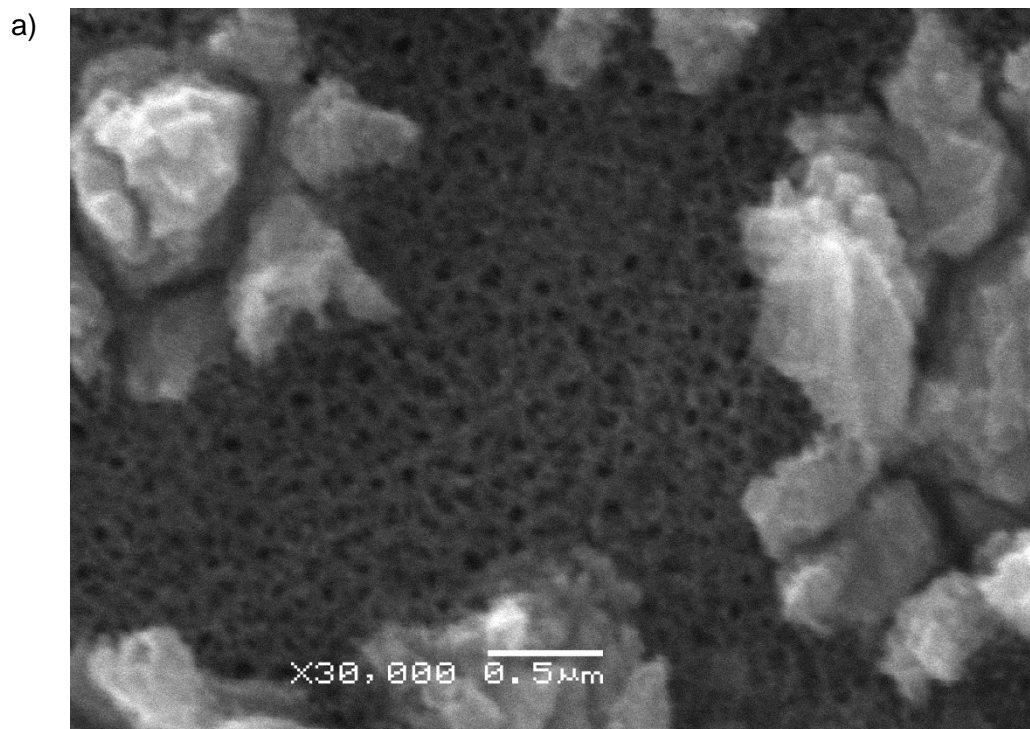
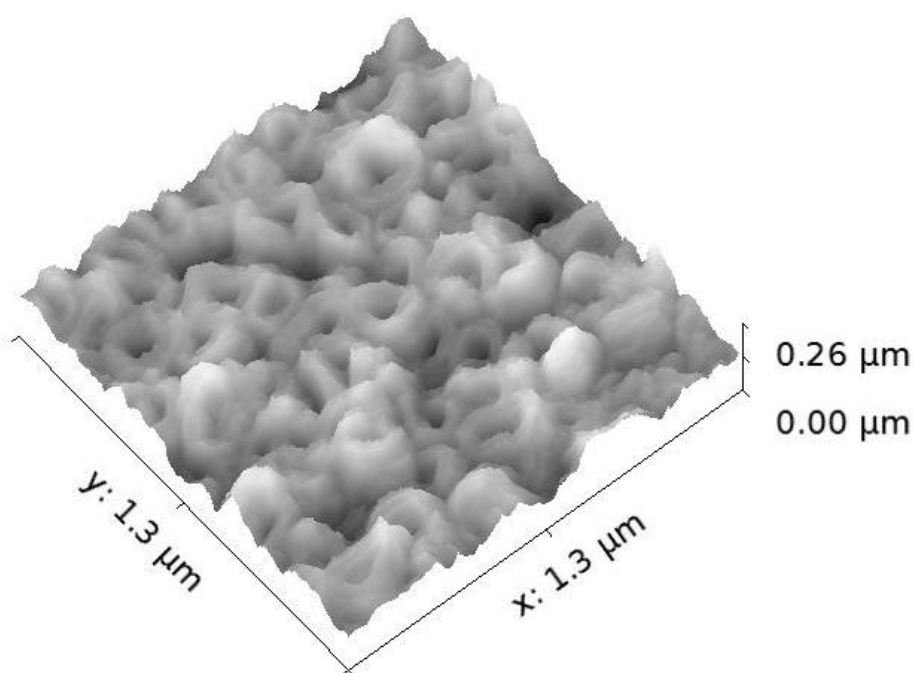


Figura 25: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos via oxidação anódica em  $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \% \text{ HF}$  durante 1 hora a 25 V sobre titânio polido e sem o uso da agitação magnética.

### 4.3.2 Microscopia de força atômica

A reconstrução tridimensional da superfície das amostras através da microscopia de força atômica permitiu observar que as superfícies dos nanotubos não estão no mesmo plano, sugerindo que o crescimento acompanhe a rugosidade do substrato uma vez que a altura dos nanotubos possui pouca variação. As figura 26 e 27 mostram a reconstrução tridimensional e imagens planas de AFM dos nanotubos obtidos a 25 V e 15 V respectivamente.

a)



b)

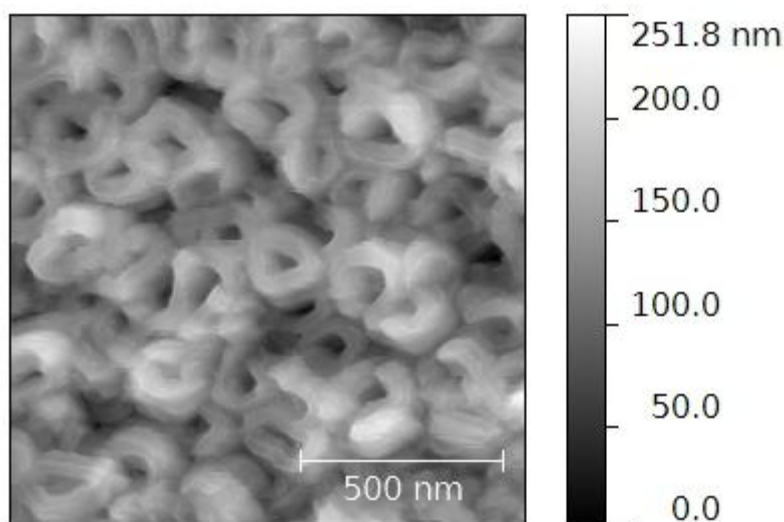


Figura 26: Imagem de microscopia de força atômica dos nanotubos obtidos por oxidação anódica com um potencial de 25 V.

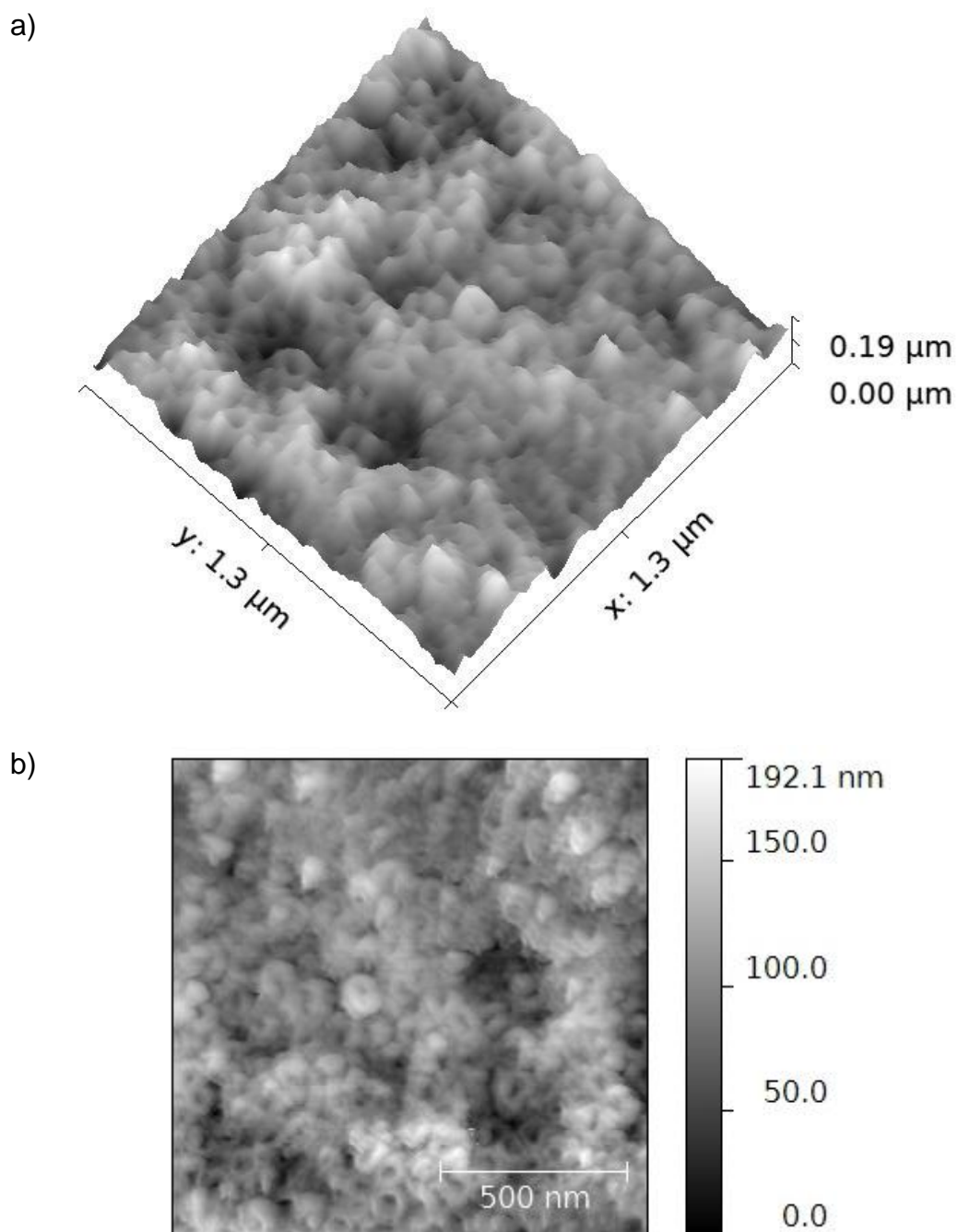


Figura 27: Imagem de microscopia de força atômica dos nanotubos obtidos por oxidação anódica com um potencial de 15 V.

A análise da rugosidade média ( $R_a$ ), foi feita em imagens de 1,3  $\mu\text{m}$  x 1,3  $\mu\text{m}$ , buscando-se uma melhor definição dos nanotubos. A rugosidade média é o valor médio aritmético dos picos e vales em relação a uma linha de referência e é um

parâmetro comumente utilizado em trabalhos que buscam caracterizar a rugosidade de biomateriais (RATNER et al., 2004). A rugosidade encontrada para os nanotubos obtidos com a aplicação de um potencial de 15 V foi  $(19 \pm 1)$  nm e para os nanotubos obtidos a 25 V foi  $(31 \pm 6)$  nm. Esses valores se apresentaram ligeiramente superiores ao do titânio polido sobre os quais foram crescidos. A rugosidade é apontada como um fator importante relacionado a osseointegração (tanto na escala macro quanto micro) entretanto há divergências em relação a rugosidade na escala nano, pois as nanoestruturas fornecem a superfície necessária para a ancoragem decorrente da osseointegração.

Apesar da alta resolução do equipamento utilizado não foi possível definir a espessura de parede dos nanotubos devido a convolução da ponta. Esse efeito ocorre quando os detalhes da superfície tem dimensão comparável ao tamanho da ponta do cantilever, resultando em uma imagem da interação da ponta com a amostra ao invés da representação da topografia real, como mostra a figura 28.

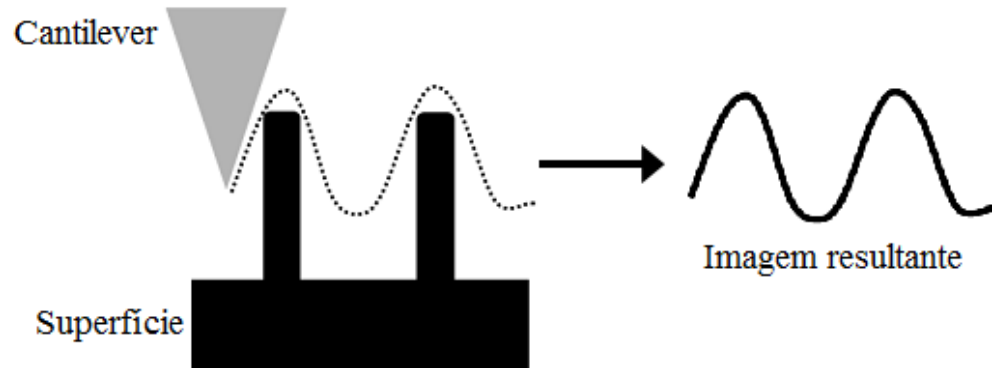


Figura 28: O efeito de convolução da ponta ocorre quando as dimensões dos detalhes superficiais são comparáveis ao tamanho do cantilever.

## 4.4 Propriedades estruturais

### 4.4.1 Difração de raios-X

A figura 29 mostra os difratogramas de DRX obtidos na geometria  $\theta$ - $2\theta$  das amostras contendo nanotubos. Todos os picos de difração estão de concordância com o difratograma do Titânio conforme o arquivo JCPDS (pdf nº 44-1294) e não há picos referentes as fases anatase e rutilo do óxido de titânio. A grande contribuição do substrato não permitiu a análise do filme fino e por esse motivo foi utilizado o DRX em geometria rasante (com ângulo de incidência de  $1^\circ$ ), indicada na análise de filmes finos por reduzir a penetração do feixe. O intervalo de varredura foi limitado entre  $20^\circ$  e  $60^\circ$  pois as fases anatase e rutilo possuem picos de difração típicos neste intervalo. Novamente foram observados somente picos referentes ao titânio, indicando que o  $\text{TiO}_2$  que compõe o filme de nanotubos não é cristalino, figura 30.

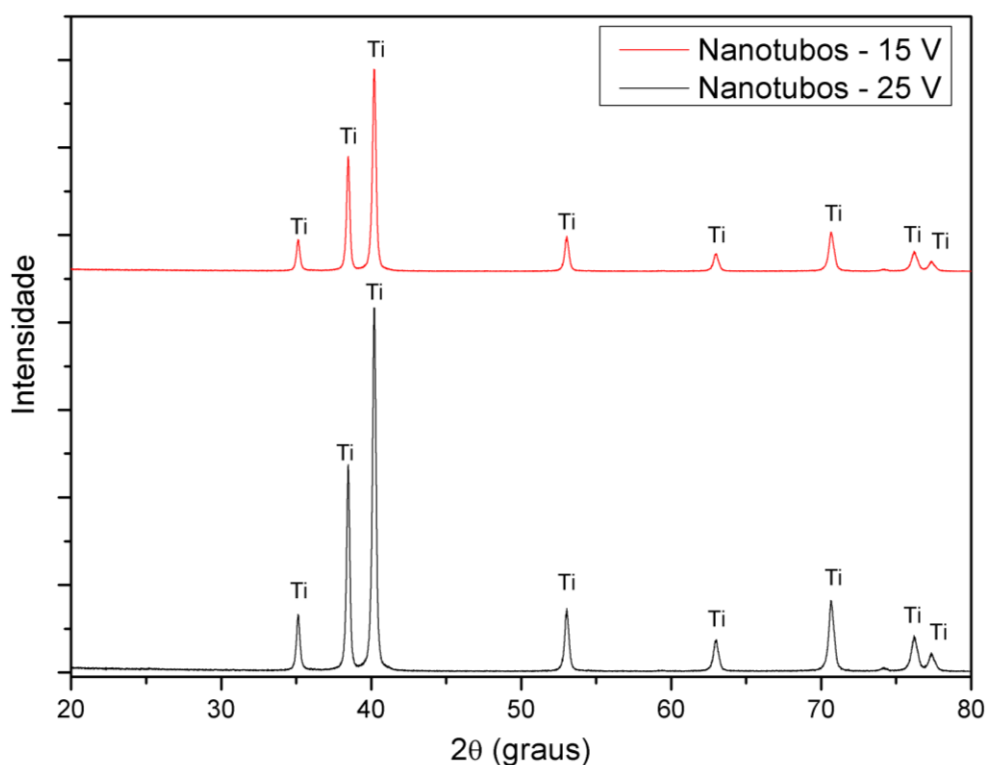


Figura 29: Difratograma de DRX para o filme de nanotubos obtido a 15 V e a 25 V.

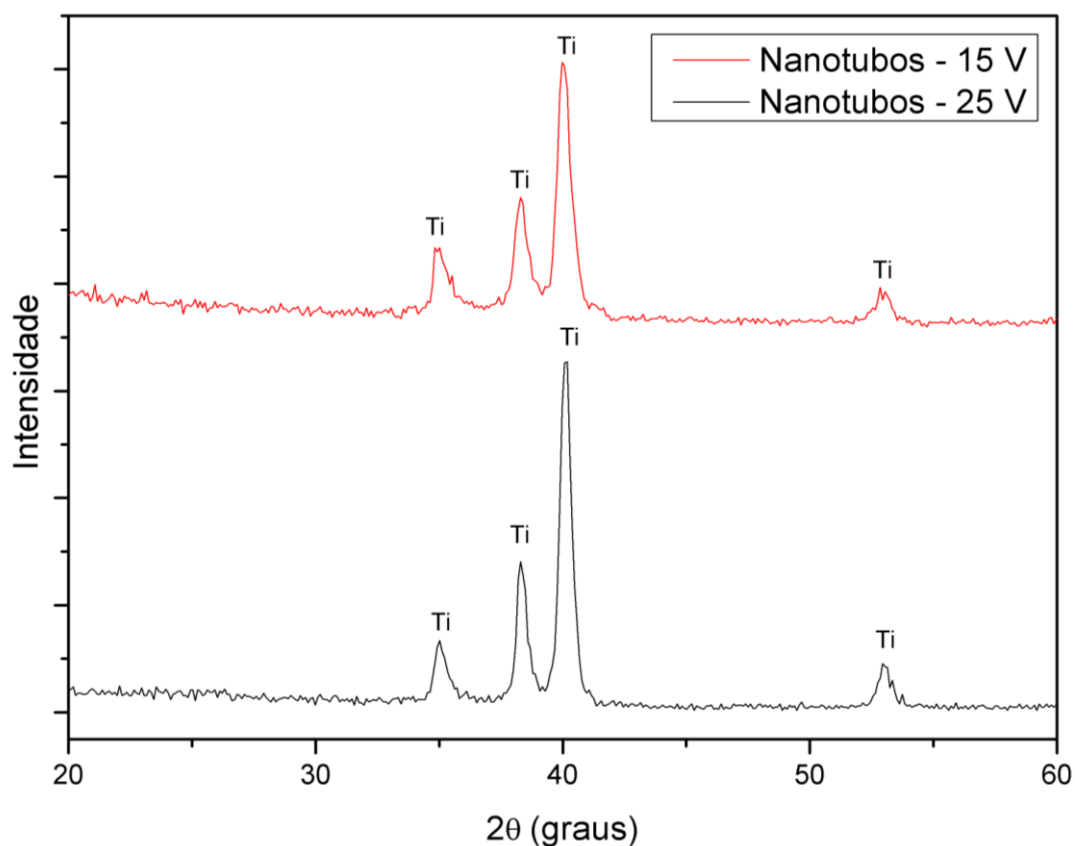


Figura 30: Difratoograma de DRX com ângulo rasante de  $1^\circ$  para o filme de nanotubos obtidos a 15 V e a 25 V.

#### 4.4.2 Espectroscopia Raman

Buscando analisar somente as primeiras camadas superficiais optou-se por investigar a estrutura das amostras também pela técnica de espectroscopia Raman. O espectro Raman dos nanotubos e da amostra de titânio polido estão ilustrados na figura 31. O filme de nanotubos anodizado a 15 V apresenta uma larga faixa sem definição de nenhum pico, enquanto o filme de nanotubos anodizado a 25 V apresentou pouca definição dos picos localizados a 148, 397, 517 e  $635\text{ cm}^{-1}$ . Comparando estes resultados com dados do Projeto RRUFF verificou-se que os picos identificados na superfície nanoestruturada estão em concordância com os picos da fase anatase, apresentados na tabela 4 (DOWNS, [s.d.]).

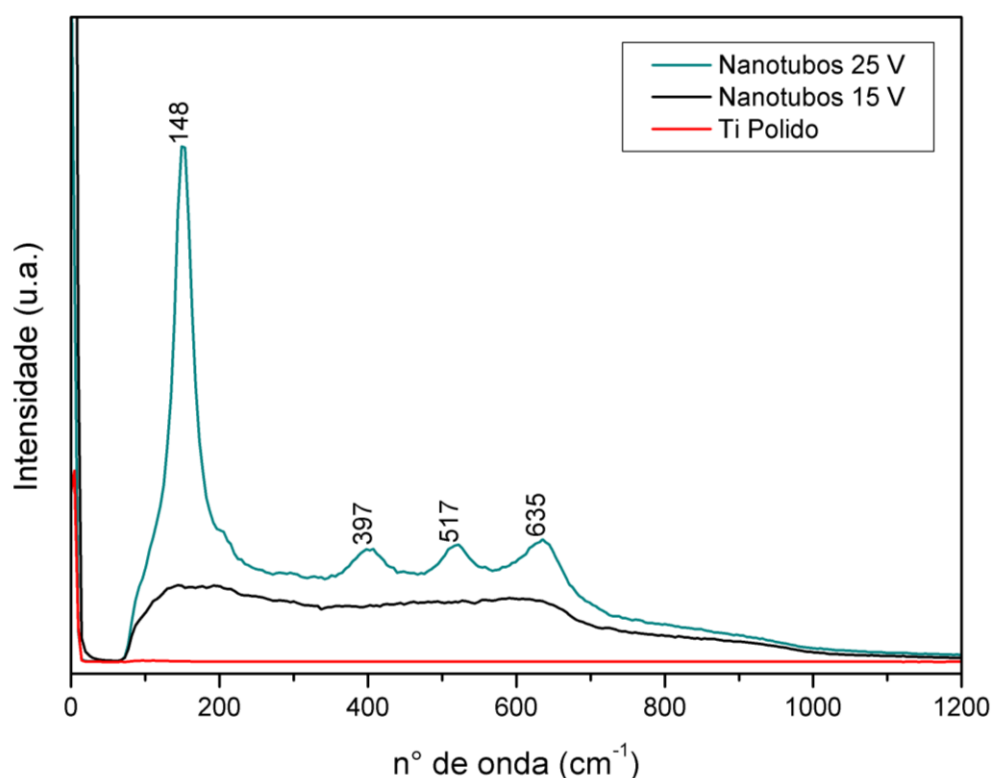


Figura 31: Espectro Raman das amostras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidas a 15 V e a 25 V e do titânio polido de referência.

**Tabela 4:** Frequências de vibração Raman para as amostras oxidadas a 25 V e dados de referência.

	Frequências de vibração ( $\text{cm}^{-1}$ )			
Nanotubo 25 V	148	397	517	635
Projeto RRUFF Anatase	141	398	516	637
Projeto RRUFF Rutilo	233	445	608	

O largo espectro dos picos pode ser causado pela não estequiometria da amostra, resultantes, por exemplo, da deficiência de oxigênio no filme anodizado, ou pelo confinamento dos fônons nas nanoestruturas (BERSANI; LOTTICI; DING, 1998; XU; ZHANG; YAN, 2001).



Si et al. em 2009 compararam o espectro Raman de nanotubos produzidos com ácido crômico e ácido fosfórico, com diferentes voltagens durante uma hora. Os picos das amostras anodizadas a 40 V, 60 V e 80 V apresentaram cristalinidade com picos característicos da fase anatase, enquanto a amostra anodizada a 20 V não apresentou nenhum pico. Os autores sugerem que a ausência de picos possa estar relacionada à pequena espessura do filme.

Buscando elucidar se o filme de nanotubos produzidos a 15 V também não apresenta picos como consequência de sua pouca espessura, foi coletado o espectro Raman de amostras oxidadas sem a presença do HF no eletrólito, porém com os demais parâmetros mantidos iguais.

Observou-se que o espectro Raman dos óxidos sem nanotubos possuem as mesmas características dos óxidos nanotubulares, indicando que a estrutura semicristalina/amorfa das amostras não é consequência da morfologia nem da espessura da camada, uma vez que a espessura esperada para estes óxidos é de 37 e 62 nm para os óxidos obtidos a 15 V e 25 V, respectivamente. Os gráficos do espectro Raman para os óxidos produzidos a 25 V e a 15 V estão apresentados na figura 32a.

Os nanotubos foram obtidos em superfícies apenas lixadas e em superfícies lixadas e polidas. Não foram notadas diferenças nos espectros das superfícies nanoestruturadas obtidas em amostras lixadas e polidas, indicando que o tratamento prévio da superfície das amostras não influenciou na cristalinidade após a oxidação. A figura 32b mostra o espectro para os nanotubos obtidos nas amostras lixadas e polidas.

As amostras foram analisadas em função do tempo após a oxidação anódica. Também não foram observadas diferenças entre os espectros coletados no dia da oxidação, após 7 e 14 dias. Esses resultados indicam que não houve mudanças estruturais nestas superfícies com o passar do tempo.

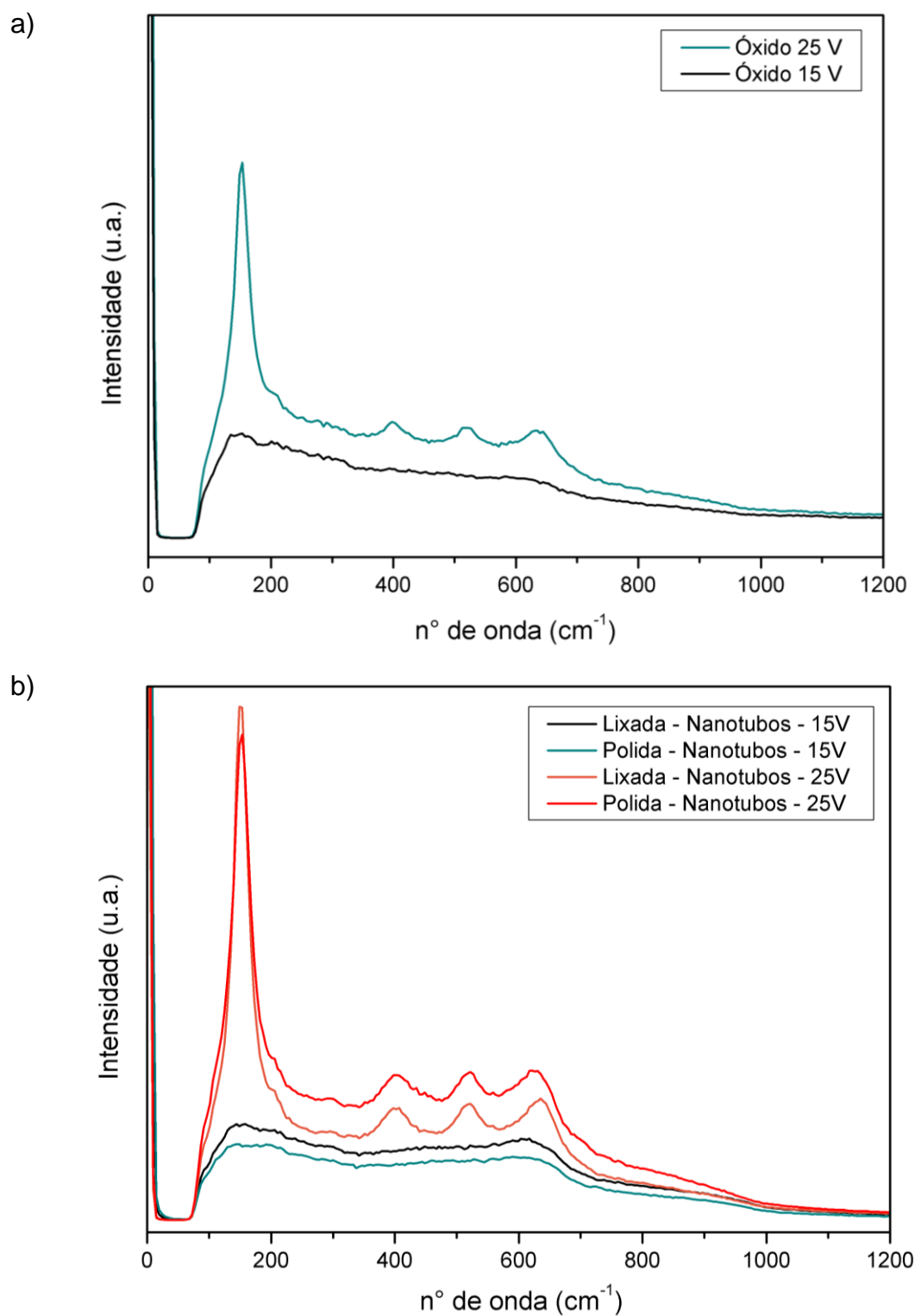


Figura 32: Espectro Raman das amostras de titânio oxidadas via oxidação anódica em 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durante 1 hora, a 15 V e a 25 V (a). Espectro Raman das amostras nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos a 15 V e a 25 V, em amostras somente lixadas ou lixadas e polidas (b).

## 4.5 Propriedades Mecânicas

Após o término dos ensaios de nanoindentação, os dados obtidos foram tratados buscando eliminar dados divergentes da média, que poderiam ter origem em indentações não realizadas adequadamente, como em situações onde a ponta esférica encostou-se em uma irregularidade da superfície. O teste de nanoindentação é indicado para amostras com baixa rugosidade, pois amostras rugosas podem levar a falsas interpretações dos dados. A figura 31(a) mostra uma situação onde a ponta pode deslizar pela lateral de uma micro irregularidade. Neste caso o software do indentador não consegue determinar corretamente o momento de contato inicial com a superfície da amostra. Na figura 33(b) é mostrado um caso onde a ponta pode encontrar um pico de dimensões menores que seu raio, nesse caso o material pode inicialmente sofrer deformações plásticas decorrentes da nucleação de discordâncias gerada pela tensão aplicada pontualmente (GOULDSTONE; VAN VLIET; SURESH, 2001).

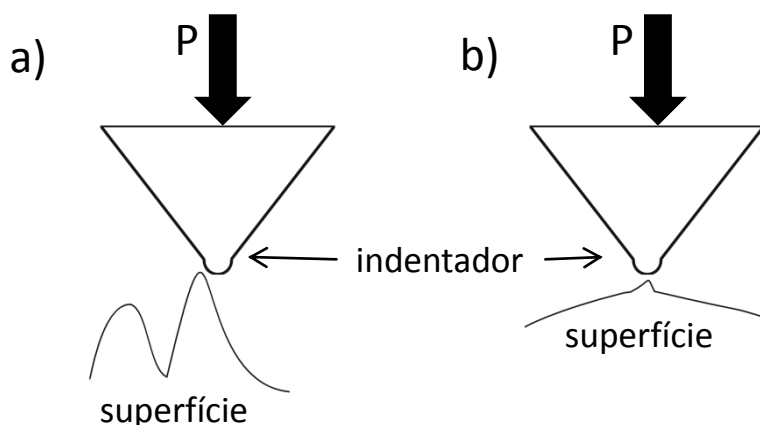


Figura 33: Possíveis situações onde a rugosidade da amostra podem levar a falsas interpretações dos dados. A ponta pode deslizar pela lateral de grandes irregularidades (a) ou encontrar picos de dimensões menores levando a deformações decorrentes da tensão aplicada pontualmente (b). Baseado em (DE SOUZA, 2001).

Indentações com cargas pequenas são mais influenciadas pela rugosidade da amostra, entretanto no presente estudo indentações com cargas de 400 mN apresentaram resultados insatisfatórios devido a grande penetração do indentador, por esse motivo optou-se pela indentação com 100 mN.

Para garantir a legitimidade da medida todos os dados foram verificados através da análise da curva de rigidez de contato (N/m) vs deslocamento (nm). Essa curva representa o contato mecânico entre a ponta e a amostra e, em tese, deveria começar na superfície da amostra (onde o deslocamento é igual a 0). Nem sempre isso ocorre devido as irregularidades superficiais. Um exemplo de ensaio que necessitava de correção é mostrado na figura 34. O contato entre a ponta e a amostra começa entre 300 e 400 nm. Selecionando o ultimo ponto de carga 0 da curva e deslocando-o para a origem do gráfico garante-se que o começo da aplicação da carga ocorra na superfície da amostra (SOUZA et al., 2006).

A figura 35a mostra o gráfico de curva carregamento/descarregamento antes do tratamento, a seta indica a posição onde houve contato mecânico com a amostra, a figura 35b mostra o mesmo gráfico após a correção.

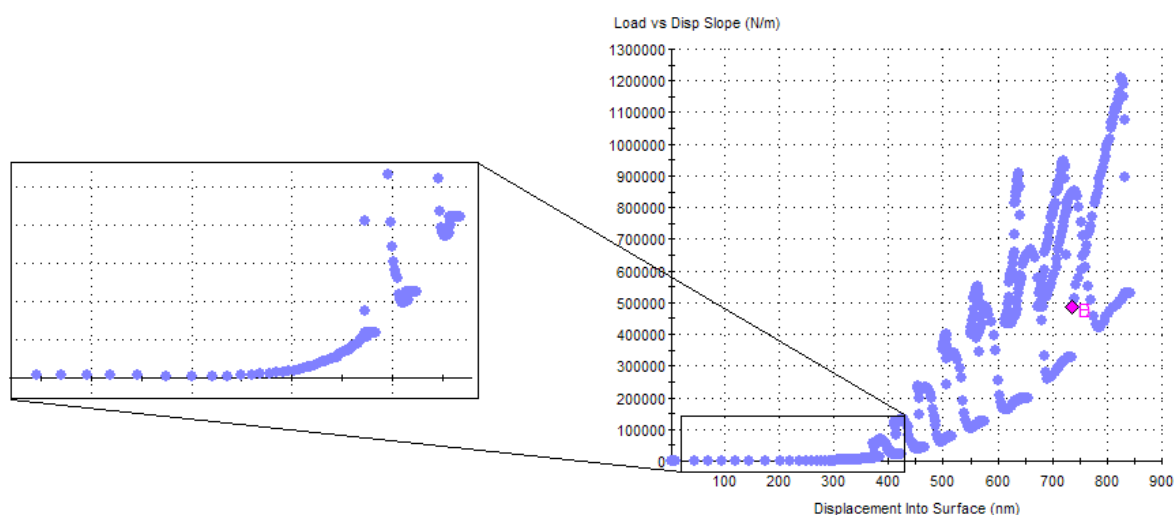


Figura 34: Gráfico evidenciando o contato mecânico entre a ponta do indentador e a superfície da amostra. A curva não começa no deslocamento 0 (zero) e necessita de correção.

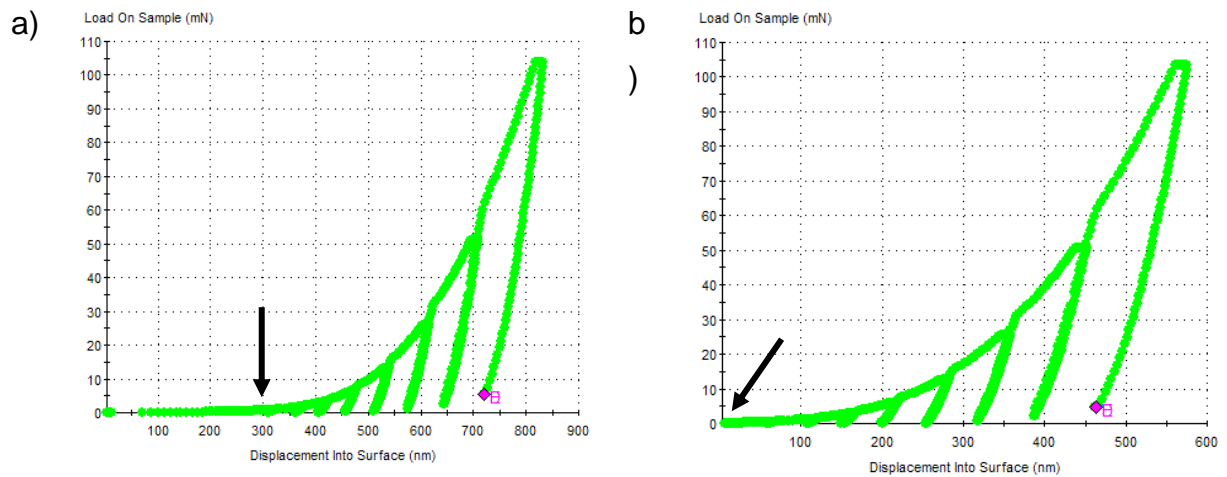


Figura 35: Gráfico de carga versus deslocamento antes (a) e depois da correção (b). As setas indicadas nos gráficos (a) e (b) representam o ponto onde a ponta começou a ter contato mecânico com a amostra.

#### 4.5.1 Módulo elástico

As medidas do módulo elástico foram realizadas usando o método de Oliver e Pharr.

Os gráficos aqui apresentados não devem ser interpretados como valores intrínsecos dos filmes, mas sim valores da composição filme + substrato, servindo de referência para comparação entre os filmes e com o substrato sem recobrimento. A figura 36 mostra o gráfico do módulo elástico (E) versus deslocamento da ponta no interior da amostra para os testes feitos nas amostras contendo nanotubos obtidos a 15 V e a 25 V.

O valor do módulo elástico para o Ti polido foi de  $(129 \pm 3)$  GPa na profundidade de  $(344 \pm 10)$  nm. Para esta mesma profundidade o valor do conjunto Ti + Nanotubos para os nanotubos obtidos a 15 V e a 25 V foi de  $(76 \pm 8)$  GPa e  $(79 \pm 7)$  GPa, respectivamente.

O módulo elástico para ambas as composições substrato + filme apresentaram valores semelhantes embora seja esperado que o filme produzido a 15 V seja menos espesso que o produzido a 25 V. Ambos os conjuntos de dados apresentam valores maiores para profundidades maiores, fato que pode ser atribuído a influência do substrato e a densificação dos nanotubos conforme observou Crawford et al. (2007).

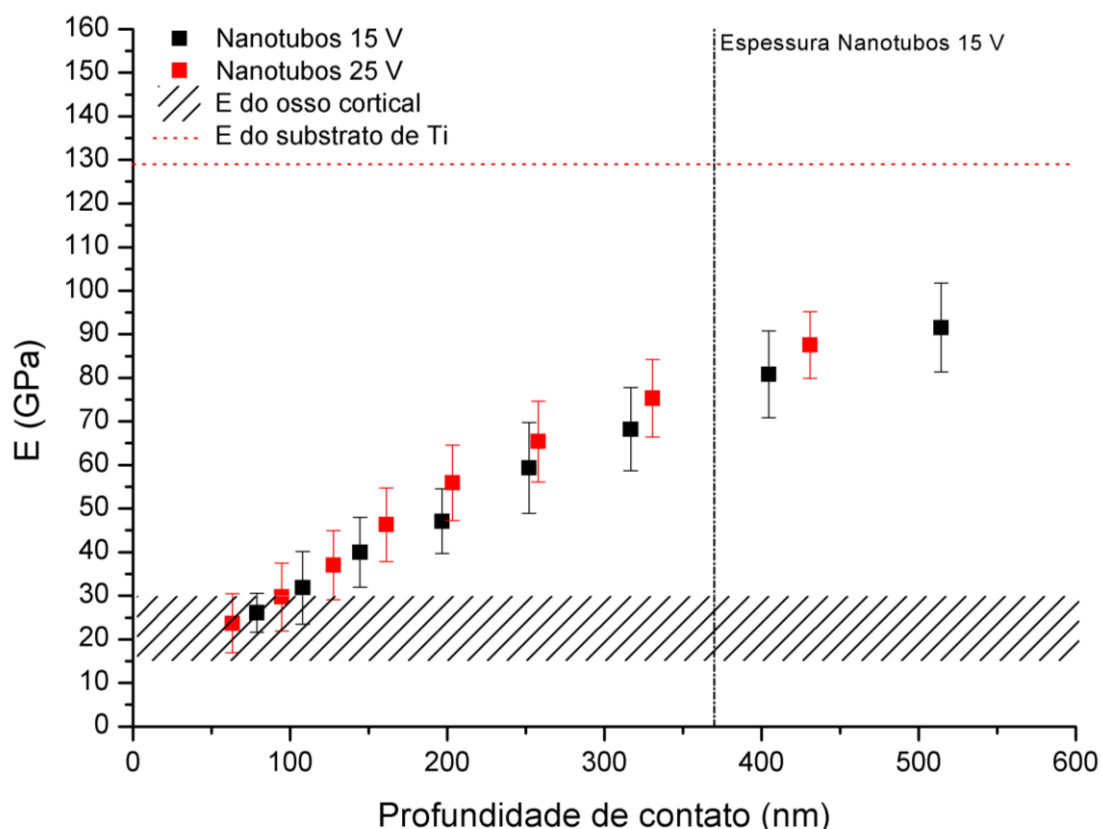


Figura 36 : Gráfico do módulo elástico versus profundidade de contato para as amostras com nanotubos produzidos a 15 V e 25 V, sobre substrato de Ti c.p.

A figura 37 mostra os gráficos de amostras com nanotubos obtidos a 15 V, coletados com intervalos de 7 dias. Os dois primeiros pontos da leitura aos 14 dias apresentam grandes barras de erro, provavelmente nesta medida a ponta encontrou alguma irregularidade significativa na superfície da amostra. A figura 38 mostra o modulo elástico dos nanotubos obtidos a 25 V, coletados também com intervalos de 7 dias. Observa-se que o perfil das curvas manteve-se o mesmo embora tenha

ocorrido um ligeiro aumento nos valores do módulo elástico. Observa-se que a variação destes valores é ligeiramente maior para o tempo de 1 semana após a oxidação anódica. Após esse período, mais sete dias, a variação diminui, mas mantém o mesmo perfil. Analisando as duas figuras observa-se que a pequena variação do E é levemente maior para as superfícies nanoestruturadas obtidas a 25V.

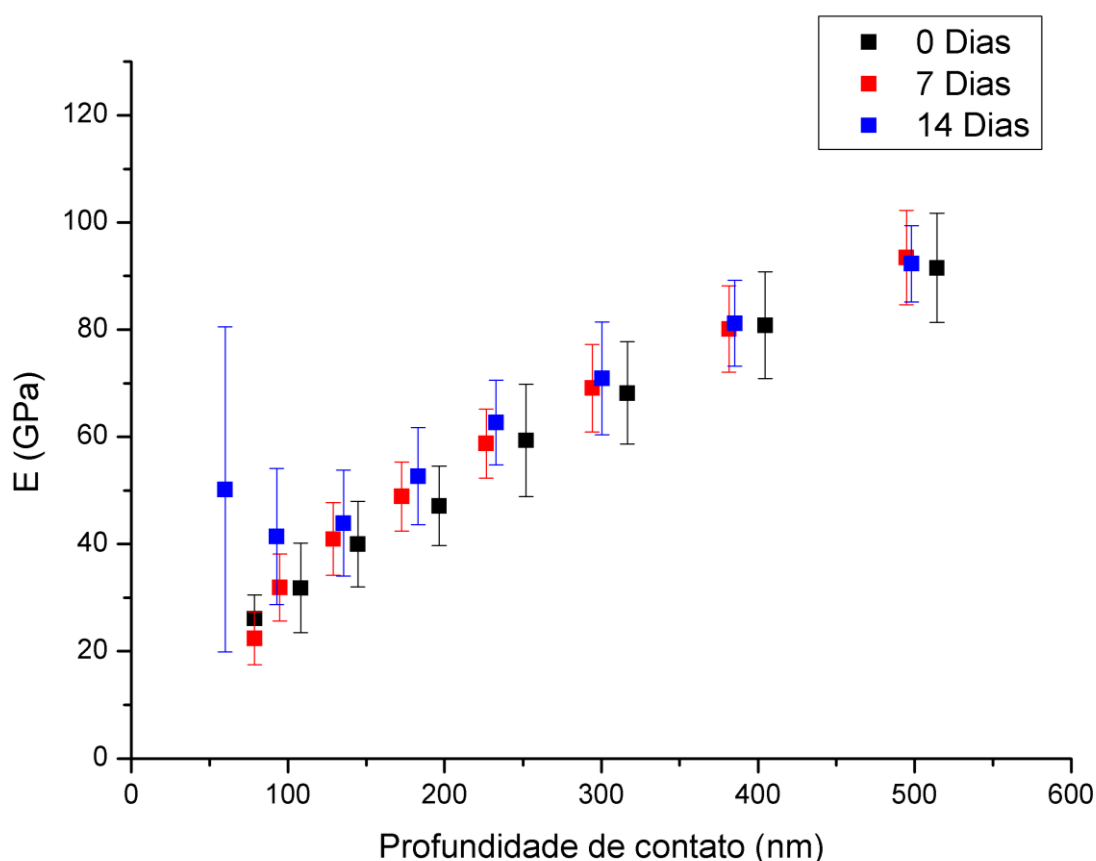


Figura 37: Gráfico do Módulo elástico versus profundidade de contato para as amostras com nanotubos obtidos a 15 V sobre substrato de Ti c.p., para diferentes tempos após a anodização: 0 (dados coletados no mesmo dia da obtenção), 7 dias e 14 dias.

A obtenção de nanotubos a 15 V e a 25 V resultaram na diminuição do módulo elástico da superfície em comparação ao substrato de titânio polido. Mesmo com o aumento da profundidade de contato, onde a influência do substrato é grande, os

valores do conjunto filme mais substrato são menores que o do substrato sem recobrimento, isto é, do Ticp, que é da ordem de  $(129 \pm 3)$  GPa.

Este resultado corrobora para a indicação do uso do filme de nanotubos como uma interface de transição entre o osso neoformado e o interior do implante pois o filme possui propriedades mecânicas adequadas (E mais próximo do valor do osso) para melhorar a distribuição das tensões na superfície osso-implante.

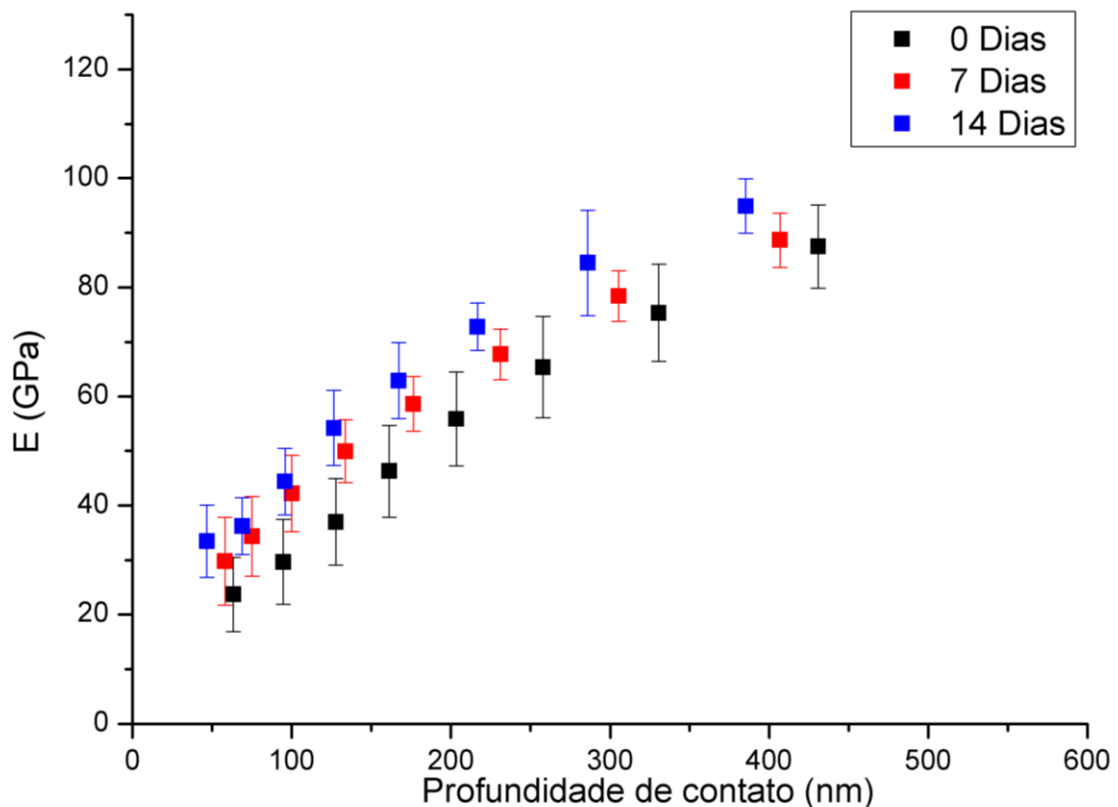


Figura 38: Gráfico do Módulo elástico versus profundidade de contato para as amostras com nanotubos obtidos a 25 V sobre substrato de Ti c.p.: para diferentes tempos após a anodização: 0 (dados coletados no mesmo dia da obtenção), 7 dias e 14 dias.

#### 4.5.2 Teste de riscamento

A rugosidade inicial das amostras foi obtida antes dos ensaios de riscamento. A figura 39 mostra a rugosidade do filme de nanotubos e do óxido compacto, ambos obtidos com a aplicação de um potencial de 15 V. Por meio da análise da topografia



é possível observar que a presença do HF no eletrólito propicia o crescimento ordenado e homogêneo dos nanotubos (curva em preto no gráfico) em comparação com o óxido compacto, curva vermelha indicando rugosidade superficial maior que a da superfície nanoestruturada. Em decorrência da alta rugosidade não foi possível realizar uma análise adequada dos riscos feitos sobre os óxidos compactos.

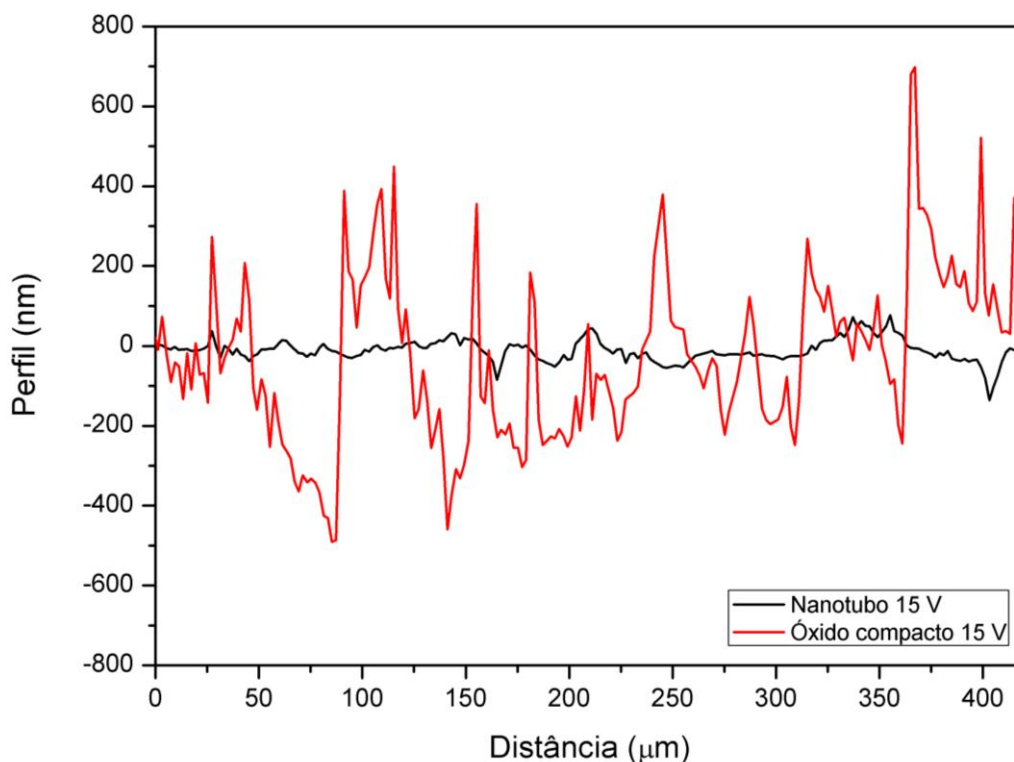


Figura 39: Rugosidade inicial da superfície nanoestruturada e da superfície do óxido compacto obtidos por oxidação anódica a 15V.

Inicialmente foram feitos riscos com carga máxima de 50 mN. A figura 40a mostra imagem de MEV do risco e a figura 40b mostra a rugosidade inicial (curva em vermelho) e o perfil do risco feito sobre a amostra contendo nanotubos obtidos a 15 V, até atingir o comprimento de 300 μm, na carga máxima (curva em preto). Observa-se que com o aumento da carga aplicada, a largura e a profundidade do risco aumentam. Através da análise da imagem de MEV e da análise por EDS é possível analisar se o filme foi arrancado do substrato durante a realização do ensaio. A figura 41 mostra uma imagem de uma parte do risco identificando as regiões onde foram feitas as análises por EDS (pontos 1, 2 e 3). É possível observar

que no ponto 1 (no interior do risco) a contagem de oxigênio ficou abaixo do limite de detecção do equipamento, só detectando Ti, enquanto os pontos 2 e 3 apresentaram contagens de Ti e O. Isso significa que na região do ponto 1 o filme foi arrancado do substrato durante o ensaio, expondo o Ti cp e acumulando fragmentos do filme ao redor do risco.

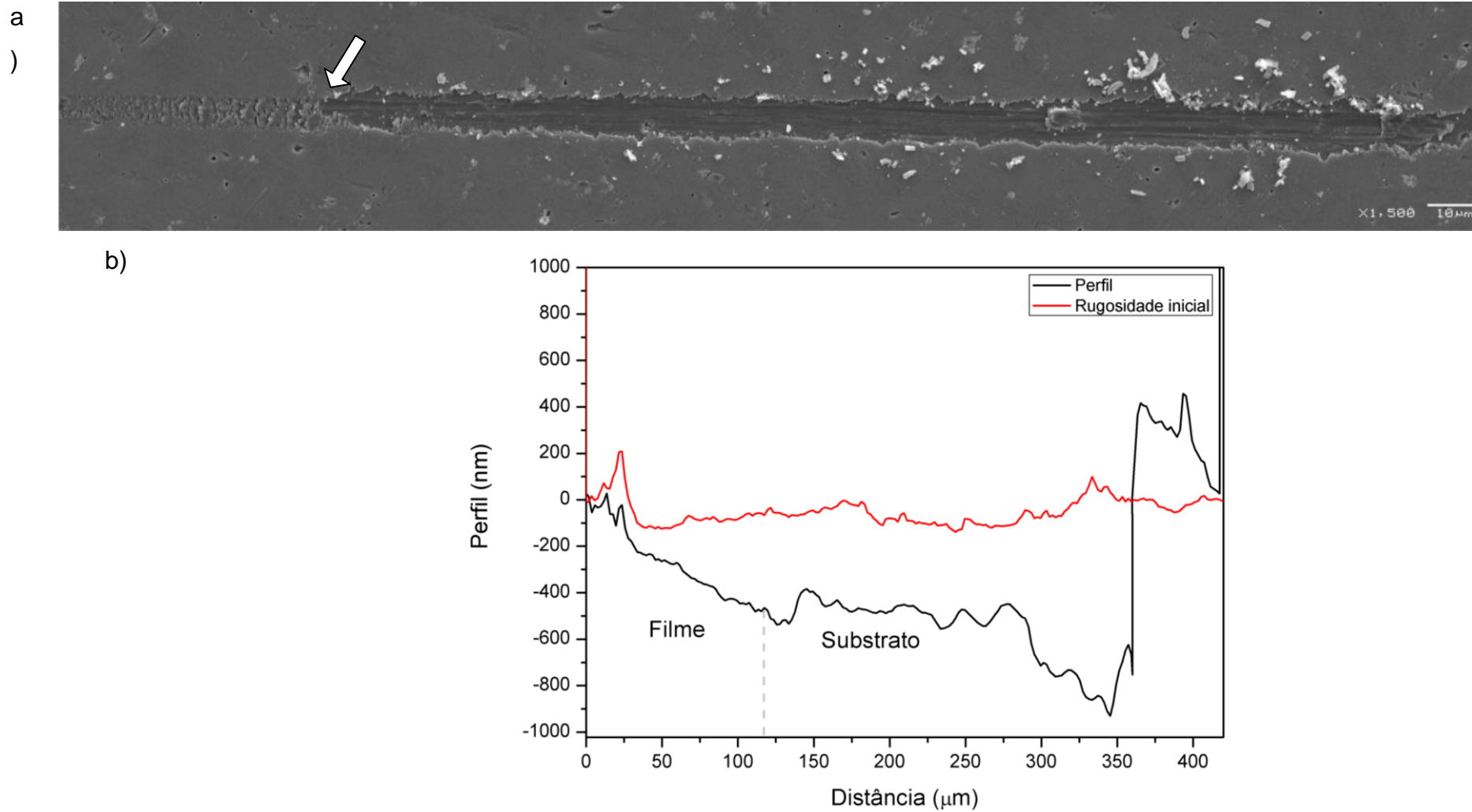


Figura 40: Imagem de MEV (a) e perfil original mostrando a rugosidade inicial e após a realização do teste do risco, mostrando a profundidade atingida após a aplicação da carga máxima(b) feito com 50mN sobre amostra contendo nanotubos obtidos a 15V.

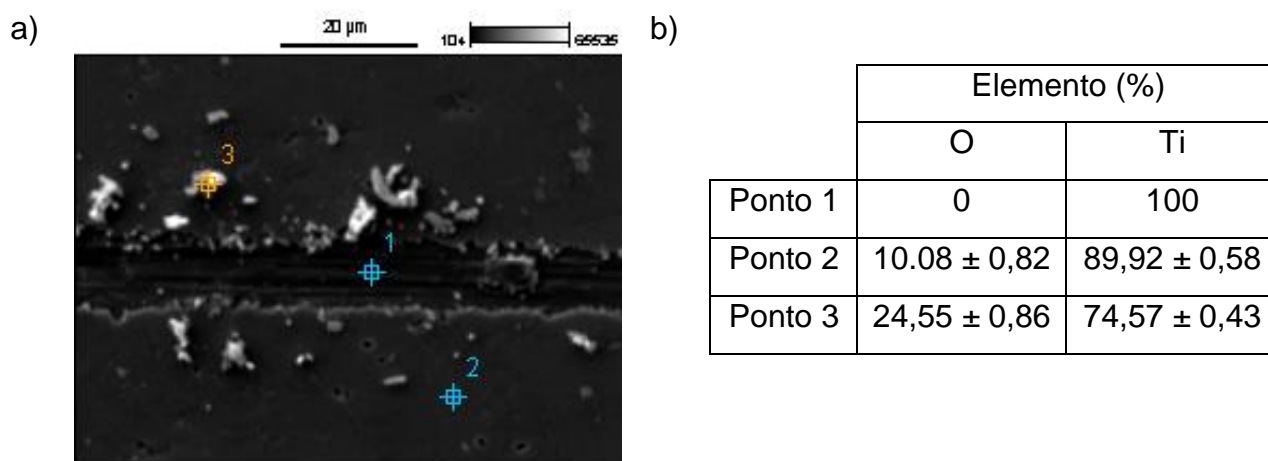


Figura 41: Análise por EDS do risco realizado sobre o filme de nanotubos com carga máxima de 50 mN. (a) Imagem de MEV do local das análises e (b) porcentagem de elementos presentes em cada ponto.

A análise do gráfico do perfil do risco juntamente com a imagem de MEV e a curva de carregamento permitiram identificar que o filme foi descolado após 116 nm de contato do indentador com a amostra, indicado pela seta branca na imagem de MEV (figura 40a), e a carga crítica de resistência do filme foi da ordem de 9,6 mN.

O teste de riscamento foi repetido com uma carga máxima de 30 mN , mantendo o mesmo comprimento e velocidade do risco. A figura 42 mostra a imagem de MEV do risco obtido e a variação do perfil em função do seu comprimento. Como esperado, observa-se que a profundidade de penetração da ponta, isto é, a profundidade final do risco é menor do que aquele realizado com a carga de 50mN (fig. 40b). Não foi observado descolamento do filme conforme mostram as figuras 42 e 43. Apesar do risco ter ultrapassado a carga crítica de resistência do filme, determinada como sendo 9,6mN para o risco realizado com a aplicação de carga máxima de 50mN, acredita-se que não houve o descolamento dos nanotubos, pois a concentração de tensão não foi suficiente para quebrá-lo. Como para um mesmo comprimento de risco foram usadas cargas crescentes até a carga máxima de diferentes valores a maior velocidade de carregamento do risco nas amostras submetidas ao risco de 50 mN pode ter ocasionado a quebra e consequente descolamento do filme.

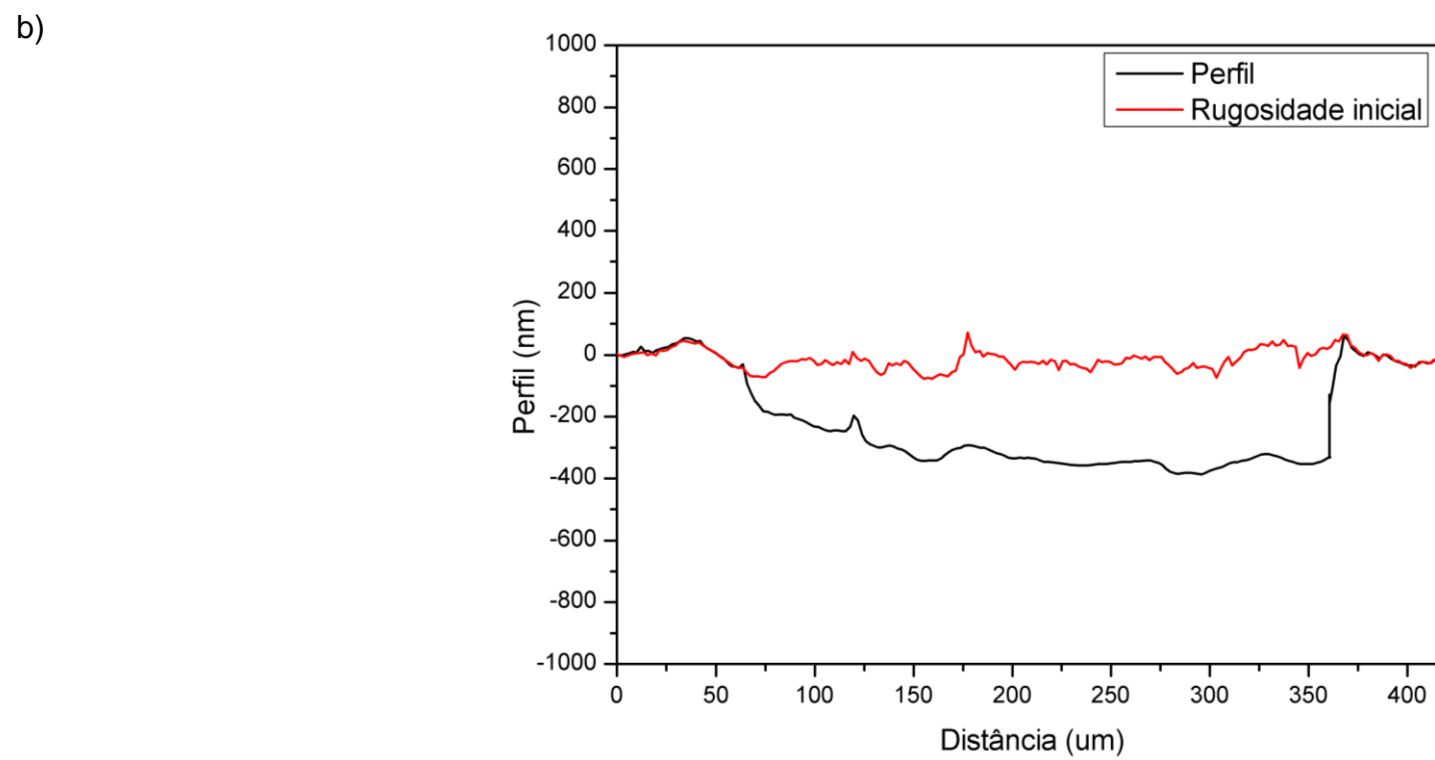
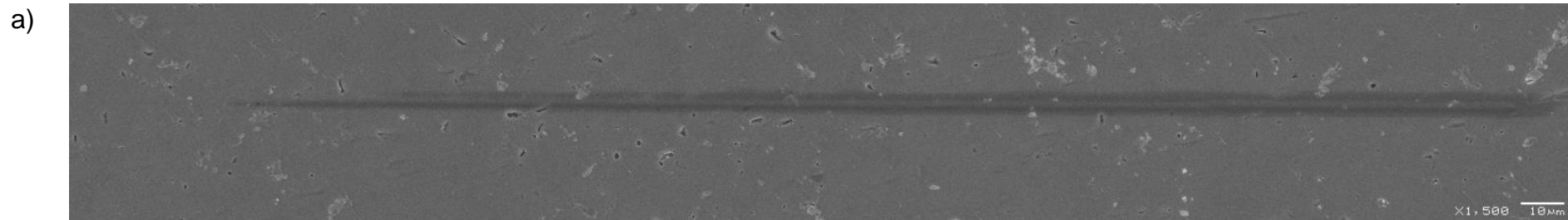


Figura 42: Imagem de MEV (a) e perfil original e do risco (b) feito com 30 mN sobre amostra contendo nanotubos obtidos a 15 V.

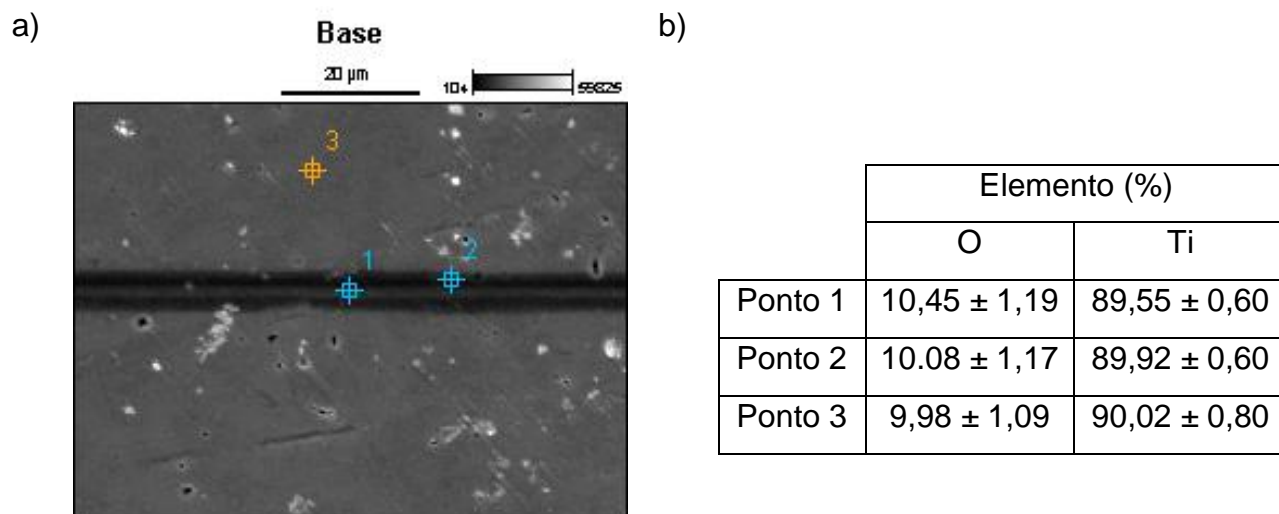


Figura 43: Análise por EDS do risco realizado sobre o filme de nanotubos com carga máxima de 30 mN. (a) Imagem de MEV do local das análises e (b) porcentagem de elementos presentes em cada ponto.

Resultados semelhantes foram observados para as amostras com filme de nanotubos obtidos a 25 V: o filme foi descolado quando submetido ao risco de 50 mN e se manteve aderido quando submetido ao risco de 30 mN. Entretanto não foi possível a análise da carga crítica neste caso, pois em todos os testes o parâmetro “rugosidade inicial” não foi satisfatoriamente definido e poderia acarretar em interpretações divergentes da realidade.

#### 4.6 Molhabilidade

Os dados da resultantes das medidas de molhabilidade das amostras em função do tempo após a obtenção dos nanotubos estão indicados na figura 44. São apresentados os resultados obtidos sobre as superfícies do Ti cp lixado (reta pontilhada) , Ti cp lixado + polido (reta azul) , Ti cp lixado + oxidação anódica (barras em tons de cinza) e Ti cp + lixado + polido + oxidação anódica (barras verde e preta). As amostras contendo nanotubos apresentaram ângulo de contato menores

que os encontrados para o titânio polido e lixado. Não houve diferença entre a medida da molhabilidade realizada logo após a obtenção dos nanotubos e entre as amostras anodizadas com potencial de 15 V e 25 V. A preparação do substrato (lixado – L e lixado e polido – LP) antes da anodização influenciou nos valores das medidas do ângulo de contato realizadas após 14 dias da obtenção dos nanotubos. Pode-se observar que as amostras lixadas apresentaram ângulos de contato maiores.

Observou-se o aumento do ângulo de contato nas medidas dos nanotubos em função do tempo após a anodização. As medidas obtidas no mesmo dia da produção dos nanotubos mostraram superfícies super-hidrofílicas com ângulos de contato inferiores a 3°, o que impossibilitou a aquisição dos dados por parte do software do equipamento. A figura 45 mostra as imagens coletadas após 60 segundos de contato entre a gota e a superfície dos nanotubos obtidos a 25 V, no mesmo dia da anodização (a) e após 7 (b) e 14 dias (c).

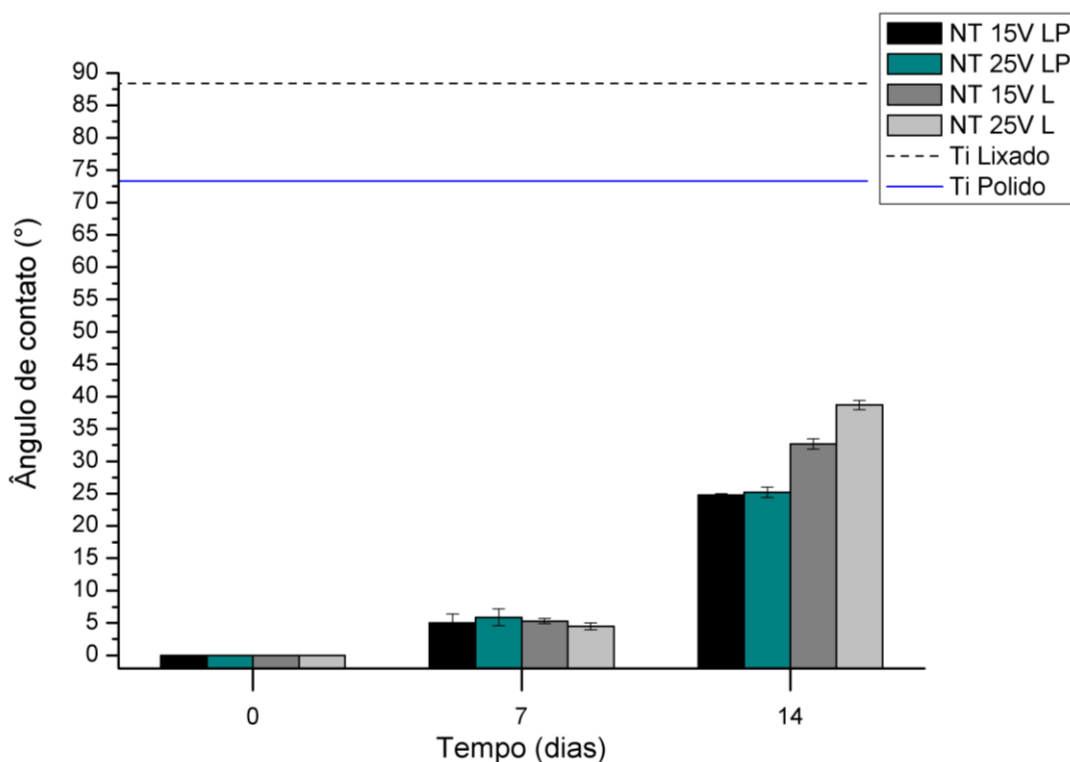


Figura 44: Gráfico do ângulo de contato versus tempo até leitura ( em dias após a oxidação) para nanotubos (NT) obtidos a 15 V e 25 V em titânio lixado (L) ou lixado e polido (LP).

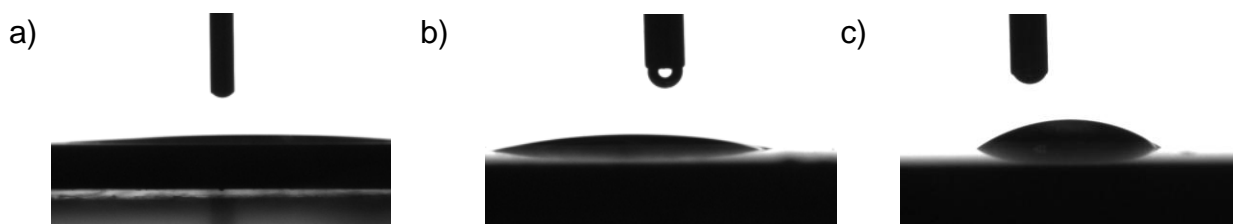


Figura 45: Imagem do ângulo de contato para as amostras de nanotubos obtidos a 25 V em contato com 1 $\mu$ L de SBF logo após a obtenção (a), após 7 (b) e 14 dias (c).

Estudos sugerem que durante a oxidação anódica do titânio pode ocorrer a formação do composto  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  que se transforma em  $\text{TiO}_2$  com o passar do tempo conforme a equação (LIU et al., 2011; SHIN et al., 2011):



A alteração do ângulo de contato pode ter origem na substituição das hidroxilas, o que tornaria a superfície menos hidrofílica.

Com respeito a molhabilidade da superfície, é possível afirmar que o filme de nanotubos é indicado como tratamento superficial em implantes. O baixo ângulo de contato com o SBF mostra que após a implantação, a superfície nano estruturada poderia aumentar a interação entre o fluido corpóreo e o biomaterial, em comparação com o titânio sem tratamento.



## 5 Conclusões

A obtenção dos nanotubos através da técnica de oxidação anódica utilizando 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,3 % HF sob modo potenciostático, é viável, reproduzível e de baixo custo. Todas as peças (lixadas e polidas) apresentaram nanotubos nas áreas oxidadas e o uso da agitação magnética se mostrou necessária para a obtenção de uma camada de nanotubos livre de aglomerados óxidos não nanoestruturados. A rugosidade do substrato parece ter influenciado na obtenção dos nanotubos, a baixa rugosidade das amostras polidas propiciou um recobrimento mais homogêneo e ordenado, com menos regiões contendo apenas óxido compacto.

A análise morfológica por MEV e MFA foi adequada, foi possível observar que o diâmetro dos poros está diretamente relacionado ao potencial aplicado, sendo (131 ± 22) nm para as peças oxidadas a 25 V e (66 ± 9) nm para as oxidadas a 15 V em amostras polidas.

Em relação as fases obtidas o uso da espectroscopia Raman permitiu observar que ambos os filmes, óxido e nanotubos, oxidados a 25 V apresentaram baixa cristalinidade na fase anatase enquanto os oxidados a 15 V são amorfos.

O módulo elástico do conjunto nanotubos mais substrato foi menor que o módulo elástico somente do substrato. O módulo elástico apenas do filme de nanotubos é da ordem de 30 GPa. Esse resultado corrobora com a utilização dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> como tratamento superficial em implantes uma vez que atua como uma camada de ancoragem intermediária com módulo elástico mais próximo ao do osso. O módulo elástico apresentou um ligeiro acréscimo após 7 e 14 dias, porém sem mudanças significativas. O teste de riscamento permitiu observar que o filme de nanotubos sofre descolamento quando submetido a tensões pontuais, porém se manteve intacto nos testes onde a velocidade de carregamento foi menor.

O filme de nanotubos é super hidrofílico quando analisado imediatamente após a oxidação e sua molhabilidade muda com o tempo após a anodização. Com o passar do tempo seu ângulo de contato aumenta, porém permanece hidrofílico, indicando que o filme é adequado para aplicações médicas uma vez que a hidrofiliabilidade aumenta o contato celular.

Estes resultados são muito promissores, pois os nanotubos obtidos no substrato de titânio apresentam propriedades adequadas (hidrofilicidade e módulo elástico mais próximo ao do osso, comparado com o titânio) para seu uso como tratamento superficial em implantes dentários.

## **6 Sugestões para trabalhos futuros:**

- Verificar a bioatividade da camada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  através da imersão em SBF ou por meio da cultura de células.
- Investigar um tratamento térmico efetivo para as superfícies nanoestruturadas e analisar suas implicações nas propriedades mecânicas e de molhabilidade dos nanotubos.
- Investigar a dopagem dos nanotubos com elementos que estimulem a osseointegração ou com medicamentos que visem melhoras no pós-operatório.

## 7 Referências

- ABIMO. **A Associação Brasileira da Indústria de Artigos e Equipamentos Médicos, Odontológicos, Hospitalares e de Laboratórios**, 2013.
- ACADEMY OF OSSEOINTEGRATION. **Academy of Osseointegration**. Disponível em: <[www.osseo.org](http://www.osseo.org)>. Acesso em: 29 jul. 2013.
- ALBU, S. P.; SCHMUKI, P. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 90–95, fev. 2013.
- ALHOSHAN, M. S. et al. Heat treatment and electrochemical activation of titanium oxide nanotubes: The effect of hydrogen doping on electrochemical behavior. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 390–395, fev. 2012.
- ALOIA GAMES, L. et al. Chemical and mechanical properties of anodized cp-titanium in NH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F media for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 23, p. 4791–4798, jul. 2012.
- ARCAM EBM SYSTEM. **Arcam**Molndal, Sweden, 2008. Disponível em: <<http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Titanium-Grade-2.pdf>>
- ASTM. **Standard Specification for Unalloyed Titanium , for Surgical Implant Applications**. [s.l: s.n.].
- AZEVEDO, C.; JR, E. H. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, n. 5, p. 1347–1358, 2002.
- BAIER, R. E. et al. Surface properties determine bioadhesive outcomes: Methods and results. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 337–355, abr. 1984.
- BATISTA, T. et al. Superfície dos implantes osseointegrados X resposta biológica. **Revista Implant news**, v. 7, n. 1, p. 95–101, 2010.
- BAUER, S.; KLEBER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 8, p. 1321–1325, ago. 2006.
- BERGER, S. et al. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. **Physica Status Solidi (B)**, v. 247, n. 10, p. 2424–2435, 7 set. 2010.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X.-Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO[sub 2] nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 1, p. 73, 1998.
- BESSAUER, L. H. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> EM IMPLANTES DE TITÂNIO**. [s.l.] PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2011.
- BRAMMER, K. S. et al. Biomaterials and Biotechnology Schemes Utilizing TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. 2004.
- BRAMMER, K. S. et al. Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO<sub>2</sub> nanotube surface. **Acta biomaterialia**, v. 5, n. 8, p. 3215–23, out. 2009.
- BRAMMER, K. S.; FRANDSEN, C. J.; JIN, S. TiO<sub>2</sub> nanotubes for bone regeneration. **Trends in biotechnology**, v. 30, n. 6, p. 315–22, jun. 2012.
- BRANEMARK INSTITUTE. **branemark.org.br**. Disponível em: <<http://www.branemark.org.br/>>. Acesso em: 8 jul. 2013.

**Brazilian Health Devices**. , 2013.

BURNS, K.; YAO, C.; WEBSTER, T. J. Increased chondrocyte adhesion on nanotubular anodized titanium. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 88, n. 3, p. 561–568, 2009.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. [s.l.] Elsevier B.V., 2009. v. 29p. 499–504

COUTINHO, M. P. **INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE NA MOLHABILIDADE DO TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO**. [s.l.] Instituto Militar de engenharia, 2007.

CRAIG JR., F. F. **The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding (Spe Monograph Series, Volume 3)**. [s.l.] Society of Petroleum, 1975. p. 144

CRAWFORD, G. A et al. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate. **Acta biomaterialia**, v. 3, n. 3, p. 359–67, maio 2007b.

CUI, C. X. et al. Microstructure and antibacterial property of in situ TiO<sub>2</sub> nanotube layers/titanium biocomposites. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 8, p. 178–83, abr. 2012.

DAVIS, J. R. **Handbook of Materials for Medical Devices**. [s.l.: s.n.]. p. 310

DE SOUZA, G. B. **Estudo de propriedades mecânicas e tribológicas de titânio nitretado por plasma**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2001.

**Diário Oficial da União - Portaria nº 1.585**. , [s.d.]. Disponível em:

<<http://www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=05/08/2013&jornal=1&pagina=48&totalArquivos=168>>

DNPM/PB. **Anuário Mineral Brasileiro**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/>>.

DOWNS, B. **RRUFF project**, [s.d.]. Disponível em: <[rruff.info](http://rruff.info)>

GAFANIZ, A.; CARAPETO, A.; LOPES, G. **ANÁLISE DA ADAPTAÇÃO ÓSSEA E DISTRIBUIÇÃO DE TENSÕES NUM FEMUR PROXIMAL NA PRESENÇA DE IMPLANTES**Instituto superior técnico - Universidade Técnica de Lisboa, , 2006.

GONGADZE, E. et al. Adhesion of osteoblasts to a nanorough titanium implant surface. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 1801–16, jan. 2011.

GOULDSTONE, A.; VAN VLIET, K. J.; SURESH, S. Simulation of defect nucleation in a crystal. **Nature**, v. 411, n. June, p. 656, 2001.

HANAWA, T. A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium. **Journal of periodontal & implant science**, v. 41, n. 6, p. 263–72, dez. 2011.

HUISKES, R.; WEINANS, H.; VAN RIETBERGEN, B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. **Clinical orthopaedics and related research**, n. 274, p. 124–34, jan. 1992.

INDIRA, K.; MUDALI, U. K.; RAJENDRAN, N. Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications.

**Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 959–967, mar. 2013.

JAVED, F.; ROMANOS, G. E. The role of primary stability for successful immediate loading of dental implants. A literature review. **Journal of dentistry**, v. 38, n. 8, p. 612–20, ago. 2010.

JEONG, Y.-H. et al. Nanotube formation and morphology change of Ti alloys containing Hf for dental materials use. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 17, p. 5365–5369, jul. 2009.

KODAMA, A et al. Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO<sub>2</sub> nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite. **Acta biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2322–30, jul. 2009.

KRASICKA-CYDZIK, E. Anodic Layer Formation on Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications. 2012.

KREUZ, B.; DUSENBERY, R. **Using the Horizontal Attenuated Total Reflectance (HATR) Attachment for the FTIR to Measure the Spectrum of Solid Materials**, 2002. Disponível em: <<http://www.umd.umich.edu/casl/natsci/slc/>>

LI, J. **Microstructure and properties of materials. 2 (2000)**. [s.l.: s.n.].

LIM, Y. et al. Anodization parameters influencing the growth of titania nanotubes and their photoelectrical response. **International journal of photoenergy**, v. 2012, 2012.

LIU, R. et al. Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH<sub>4</sub>F/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 19, p. 6459–6466, jul. 2011.

LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49–121, 24 dez. 2004.

LÓPEZ, J. **Avaliação histomorfométrica do percentual de osseointegração ao redor de implantes recobertos por hidroxiapatita por meio de dois métodos de secção histológica**. [s.l.] Universidade do Grande Rio, 2007.

LORENZ, K. et al. Anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers electrochemically filled with MoO<sub>3</sub> and their antimicrobial properties. **Biointerphases**, v. 6, n. 1, p. 16–21, mar. 2011.

MA, Q. et al. Enhancement of the bioactivity of titanium oxide nanotubes by precalcification. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 3035–3038, jun. 2008.

MACAK, J. M. et al. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1-2, p. 3–18, fev. 2007.

MACAK, J. M. et al. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 621, n. 2, p. 254–266, set. 2008.

MARINO, C. E. B. et al. On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. **Corrosion Science**, v. 43, n. 8, p. 1465–1476, ago. 2001.

MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 8, p. 2875–88, ago. 2012.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **J. Mater. Res.**, v. 19, p. 3–20, 2004.

PARK, J.-W. et al. Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry. **Acta biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2311–21, jul. 2009.

PETERS, M.; LEYENS, C. Titanium and Titanium Alloys. **ASM Handbook Volume 02 Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials**, n. June, p. 513, 2003.

RAJA, K. S.; MISRA, M.; PARAMGURU, K. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 154–165, out. 2005.

RAMAZANOGLU, M.; OSHIDA, Y. Osseointegration and Bioscience of Implant Surfaces - Current Concepts at Bone-Implant Interface. In: **Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice**. [s.l.: s.n.].

RATNER, B. D. et al. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. [s.l.] Academic Press, 2004. v. 22p. 851

RENTZ, R. P. **Avaliação da osseointegração de implantes de titânio submetidos a diferentes tratamentos de superfícies**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 50, n. 13, p. 2904–39, 21 mar. 2011b.

SCHARNWEBER, D. et al. How is wettability of titanium surfaces influenced by their preparation and storage conditions? **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 21, n. 2, p. 525–32, fev. 2010.

SCHMIDT-STEIN, F. et al. Mechanical properties of anatase and semi-metallic TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Acta Materialia**, v. 58, n. 19, p. 6317–6323, nov. 2010.

SHIN, D. H. et al. Wettability changes of TiO<sub>2</sub> nanotube surfaces. **Nanotechnology**, v. 22, n. 31, p. 315704, 5 ago. 2011.

SI, H.-Y. et al. Voltage-dependent morphology, wettability and photocurrent response of anodic porous titanium dioxide films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 75–81, mar. 2009.

SILVA, E. A. **Impacto da perda dentária na qualidade de vida em adultos usuários do SUS**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas., 2011.

SILVA, F. L. R. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

SOUZA, G. B. DE et al. Nanomechanical properties of rough surfaces. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 159–163, jun. 2006.

SUL, Y. T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical engineering & physics**, v. 23, n. 5, p. 329–46, jun. 2001.

SUN, L. et al. Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 637, n. 1-2, p. 6–12, dez. 2009.

SWAMI, N.; CUI, Z.; NAIR, L. S. Titania Nanotubes: Novel Nanostructures for Improved Osseointegration. **Journal of Heat Transfer**, v. 133, n. 3, p. 034002, 2011.

SZESZ, E. M. et al. Electrochemical and morphological analyses on the titanium surface modified by shot blasting and anodic oxidation processes. **Thin Solid Films**, v. 528, p. 163–166, jan. 2013.

TAN, A. W. et al. Review of titania nanotubes: Fabrication and cellular response. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4421–4435, ago. 2012.

TANG, X.; LI, D. Fabrication, geometry, and mechanical properties of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays. **The Journal of Physical Chemistry C**, p. 7107–7113, 2009.

UCHIDA, M. et al. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. **Journal of biomedical materials research. Part A**, v. 64, n. 1, p. 164–70, 1 jan. 2003.

VITOS, L. et al. The surface energy of metals. **Surface Science**, v. 411, p. 186–202, 1998.

VON RECUM, A. F.; LABERGE, M. Educational goals for biomaterials science and engineering: perspective view. **Journal of applied biomaterials**, v. 6, p. 137–144, 1995.

WANG, N. et al. Effects of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different diameters on gene expression and osseointegration of implants in minipigs. **Biomaterials**, v. 32, n. 29, p. 6900–11, out. 2011.

WENG, J. et al. Formation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 18, n. 15, p. 1027–35, ago. 1997.

XING, J. et al. Effect of Accumulation of Ti<sup>4+</sup> in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte on Growth and Crystallization of Anodic Titanium Oxide Films. v. 7, p. 12808–12816, 2012.

XU, C. Y.; ZHANG, P. X.; YAN, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles. p. 862–865, 2001.

ZENG, X. et al. Amphiphilic and photocatalytic behaviors of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti prepared via electrochemical oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 24, p. L221–L227, jun. 2011.

ZHAO, L. et al. Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles. **Biomaterials**, v. 32, n. 24, p. 5706–16, ago. 2011.

ZWILLING, V. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface and ...**, v. 637, n. January, p. 629–637, 1999.